

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-269900

[ST.10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 2 6 9 9 0 0]

出 願 人

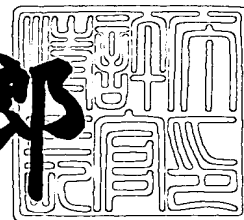
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051672

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-02978

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岩戸 薫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 曾呂利 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも、（A）水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物、（B）光熱変換剤、及び（C）下記一般式（1）で表されるオニウム塩を含有する画像形成層を有する画像形成材料。



（一般式（1）中、 X^- は、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有するアニオンを表す。 M^+ は、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、及びオキシニウムから選択される対カチオンを表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成材料に係り、より詳細には、オフセット印刷マスターとして使用できる画像形成材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できる所謂ダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版として有用なポジ型画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】

従来より知られているダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料においては、アルカリ水溶液可溶性樹脂としてノボラック樹脂が用いられている。例えば、ポジ型感光性画像形成材料としては、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収して熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性

化合物を添加したものであり、該ポジ型感光性化合物が、画像部ではアルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって画像が形成されるものが開示されている（特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 4 】

また、ポジ型感光性画像形成材料としては、光を吸収して熱を発生する物質と、熱によりアルカリ水溶液溶解性が変化する樹脂とからなるものであり、画像部ではアルカリ水溶液溶解性が低く、非画像部では熱によりアルカリ水溶液可溶性が高くなり、現像により除去され得るようになって画像が形成されるものが開示されている（特許文献 2 及び 3 参照。）。

【 0 0 0 5 】

従来の平版印刷版原版において、ノボラック樹脂は、溶解阻止剤と強く相互作用するため、露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差が大きくなること、インキ受容性に優れること等の理由から、特に好ましく用いられている。そして、赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料についても、同様の理由からノボラック樹脂が用いられている。

【 0 0 0 6 】

溶解抑制剤としては多岐に渡る化合物が検討されているが、とりわけオニウム塩型の溶解抑制剤が非常に強い溶解抑制能を示すことが知られている。しかし、一般的なオニウム塩化合物の添加では、高い溶解抑制能による未露光部の耐アルカリ性向上効果は得られるが、感度の低下を招くことが問題であった。この問題を克服する手段として、特定のオニウム塩を用いる新たな感光材料が開示されている。例えば、特願 2 0 0 1 - 7 9 5 3 0 号明細書に開示されるオニウム塩や、特願 2 0 0 1 - 3 9 8 0 4 7 号明細書に開示される 4 級アンモニウム塩は、高い溶解抑制能と高感度を両立する優れた特性を示すことが分かってきている。

【 0 0 0 7 】

しかし、前述のオニウム塩型溶解抑制剤を用いた感光材料は、露光後時間が経つと現像性が低下し現像不良を発生する場合があることが分かってきた。このような露光後の時間による現像性の低下は、製版工程において問題であり、改善が

求められているのが現状である。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報

【特許文献 2】

国際公開第 9 7 / 3 9 8 9 4 号パンフレット

【特許文献 3】

欧州特許出願公開第 0 8 2 3 3 2 7 A 2 号明細書

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、露光部と非露光部との現像液に対する溶解性の差（溶解性ディスクリミネーション：以下、適宜「溶解性ディスクリ」と称する）に優れ、かつ露光後の時間による現像性変化の度合い（以下、適宜「焼きだめ性」と称する）が小さいヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版に有用な画像形成材料を提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討の結果、特定のオニウム塩を画像形成層中に含有させることで、溶解性ディスクリ向上と焼きだめ性改良とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 1】

即ち、本発明の画像形成材料は、支持体上に、少なくとも、（A）水不溶かつアルカリ可溶性高分子化合物、（B）光熱変換剤、及び（C）下記一般式（1）で表されるオニウム塩を含有する画像形成層を有することを特徴とする。

一般式（1）： $X^{-} M^{+}$

（一般式（1）中、 X^{-} は、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有するアニオンを表す。 M^{+} は、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、及びオキシニウムから選択される対カチオンを表す。）

【0 0 1 2】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推定される。

即ち、一般に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、メルカプト基のようなアルカリ解離性置換基を有する化合物を感光層（画像形成層）に添加すると、溶解促進的に働き未露光部の溶解抑制能も低下する。本発明における前記一般式（1）で表されるオニウム塩は、アルカリ解離性置換基をカウンターアニオン上に有することによって、オニウム母核の構造に由来する溶解抑制能を未露光部においては殆ど損なうことなく、露光部における溶解性向上のみを達成しうるものと推定される。

【 0 0 1 3 】

また、ヒートモード露光系においては、露光時の強い発熱によってマトリクスの柔軟性が上がり、この瞬間、膜中での運動の自由度が向上するものと考えられる。さらに、カウンターアニオンは、カチオン母核と共有結合で固定されていないため、露光時の運動性自由度が高く、大きな配置の変化を起こしやすい。この結果生じた変化、即ち露光部における溶解抑制能の解除は、露光による瞬間的な熱を失った露光後においても維持されるため、焼きだめ性の向上に繋がったものと推定される。

【 0 0 1 4 】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。

本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。H a n s - J o a c h i m T i m p e, I S & T s N I P 1 5 : 1 9 9 9 I n t e r n a t i o n a l C o n f e r e n c e o n D i g i t a l P r i n t i n g T e c h n o l o g i e s. P. 2 0 9 に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起

こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0015】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは、目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば、 n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば充分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起－失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0016】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似たような現象が起こる場合もあるが、基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度（

$W/c\ m^2$) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1\ mJ/c\ m^2$ 程度の高感度化が達成できるものの、どのように少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光では、ある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また、感光材料の熱安定性との関係から通常は $50\ mJ/c\ m^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000\ W/c\ m^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000\ W/c\ m^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5\ W/c\ m^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の画像形成材料は、画像形成層に、(A) 水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び (C) 下記一般式 (1) で表されるオニウム塩を含有することを要する。以下に、本発明に係る画像形成層を構成する成分について順次説明する。

【0018】

[(C) 一般式 (1) で表されるオニウム塩]

本発明に係る画像形成層は、下記一般式 (1) で表されるオニウム塩を含有する。

一般式 (1) : $X^- M^+$

(一般式 (1) 中、 X^- はアルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有するアニオンを表す。 M^+ は、スルホニウム、ヨードニウム、アンモ

ニウム、ホスホニウム、及びオキソニウムから選択される対カチオンを表す。)

【0019】

以下、一般式(1)で表されるオニウム塩について詳細に説明する。

前記 X^- で表されるアニオンにおけるアルカリ解離性のプロトンを有する置換基としては、フェノール性水酸基($Ar-OH$)、カルボキシル基($-COOH$)、メルカプト基($-SH$)、ホスホン酸基($-PO_3H_2$)、リン酸基($-OP(O)_3H_2$)、スルホンアミド基($-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHR$)、置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$)、スルホン酸基($-SO_3H$)、スルフィン酸基($-SO_2H$)、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ を用いることが好ましい。ここで、 Ar は置換基を有してもよいアリール基を表し、 R は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。また、溶解抑制能と感度とのバランスが良い系としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性イミド基、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ を挙げることができ、さらに、フェノール性水酸基、カルボキシル基が最も好ましい。

【0020】

前記 X^- としては、ブレンステッド酸の共役塩基に相当するアニオンであることが好ましく、有機酸の共役塩基に相当するアニオンであることがより好ましい。該有機酸としては、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、フェノール類、活性イミド、スルフィン酸、等から選択可能であるが、 $pK_a < 3$ の酸が好ましく、さらに $pK_a < 1$ の酸が好ましく、特にスルホン酸が好ましい。

【0021】

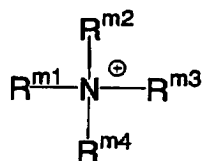
前記 M^+ で表される対カチオンは、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、及びオキソニウムから選択されることを要する。溶解抑制能の観点からは、スルホニウム、ヨードニウム、4級アンモニウムであることが好ましく、4級アンモニウムであることが最も好ましい。

【0022】

前記4級アンモニウムの好ましい態様としては、下記一般式(M)で表される構造を挙げることができる。

【0023】

【化1】



一般式 (M)

【0024】

一般式 (M) 中、 $R^{m1} \sim R^{m4}$ は、それぞれ独立して、炭素原子を 1 個以上含む置換基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0025】

前記 $R^{m1} \sim R^{m4}$ で表される炭素原子を 1 個以上含む置換基としては、以下のものを例示することができる。

例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20 であり、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*so-プロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、2-シクロヘキセニルメチル基等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。）、アリアル基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。）、等が挙げられる。

【0026】

これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成

していてもよい。

【0027】

前記 $R^{m1} \sim R^{m4}$ として好ましくは、アルキル基、アリール基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。また、画像部の耐アルカリ性の観点からは、 $R^{m1} \sim R^{m4}$ の炭素数の合計が 8～80 であることが好ましく、10～64 であることがさらに好ましく、12～48 であることが最も好ましい。当該炭素数が少なすぎると、分子の親水性が高すぎるため耐水性に劣る場合があり、多すぎるとカチオン部の影響が軽減されて溶解抑制能が劣化する場合がある。

【0028】

前記 4 級アンモニウムの好ましい態様としては、下記一般式 (M-1) で表される構造を挙げることができる。

【0029】

【化 2】



【0030】

一般式 (M-1) 中、 R^1 は、 N^1 原子を含む環構造を形成する残基を表す。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に有機基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が、 R^1 と互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0031】

前記 R^1 で表される残基は、 N^1 原子を含む環構造を形成する 2 価の有機基であればいずれのものでもよく、炭化水素系の環構造のみならず、複数の窒素原子を含むものや、酸素原子、硫黄原子などの他のヘテロ原子を含む環構造であってもよい。また、環構造内に二重結合を有するものであってもよく、多環構造をとるものであってもよい。

【0032】

前記 R^1 及び N^1 原子からなる環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げることができる。インヒビション解除性が、より効果的な範囲としては、3から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると、5員環及び6員環であるものが好ましい。

前記 R^1 及び N^1 原子からなる環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

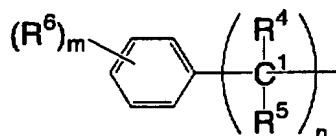
【0033】

前記 R^2 及び R^3 は、同一であっても異なってもよく、有機基全般から任意に選択可能であるが、インヒビション即ち、強力な溶解抑制作用を発現するという観点からは、双方の炭素原子数の和が6以上であるアルキル基、アリール基、下記一般式(2)で表される基、などの基であることが好ましく、さらに、少なくとも一方が、分岐構造或いは環構造を有することが好ましい。また、インヒビション解除性の観点からは、少なくとも一方が芳香環を含むことが好ましく、 R^2 及び R^3 双方に芳香環を含む系がより好ましい。

【0034】

【化3】

一般式(2)



【0035】

一般式(2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、結合可能な任意の置換基を表し、互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環構造を形成してもよく、同一原子で C^1 炭素原子と結合して2重結合を形成してもよい。 n は、0又は1の整数を表す。 m は、0から5の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合には、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよく

い。n = 1 の場合、合成適性の観点からは、 R^4 及び R^5 のいずれか一方が、水素原子であることが好ましく、両方とも水素原子であることが最も好ましい。

【0036】

前記 R^2 及び R^3 で表される置換基としては、以下のものを例示することができる。

例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20 であり、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、i s o -プロピル基、t e r t -ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、2-シクロヘキセニルメチル基等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。）、

【0037】

アミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～12、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）、

【0038】

アシル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好

ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、

【0039】

アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～16、特に好ましくは炭素数 0～12 であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、

【0040】

カルバモイル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16

、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。）、

【0041】

リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり、具体的には、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基、オキシラニル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。）等が挙げられる。

【0042】

これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっていてよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成

していてもよい。

【 0 0 4 3 】

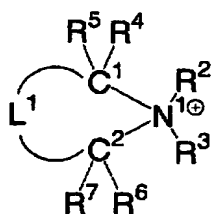
前記 R^2 及び R^3 として好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又は、それらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点からは、 R^2 及び R^3 双方の炭素原子数の和が、6 以上であるものが好ましく、8 以上であるものがより好ましく、10 以上であるものが最も好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記 4 級アンモニウムにより好ましい態様としては、下記一般式 (M-2) で表される構造を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

【化 4】



一般式 (M-2)

【 0 0 4 6 】

一般式 (M-2) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ一般式 (M-1) における R^2 及び R^3 と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式 (M-2) における R^2 及び R^3 としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。インヒビションの観点からは、 R^2 及び R^3 双方の炭素原子数の和が、6 以上であるものが好ましく、8 以上であるものがさらに好ましく、10 以上であるものが最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

また、一般式 (M-2) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (M-1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基を

挙げることができ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ L^1 、 R^2 又は R^3 と結合し環構造を形成してもよい。また、 C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子が、 L^1 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^7$ は存在しなくてもよい。

【0048】

一般式(M-2)中、 L^1 は、 $-C^1-N^1-C^2-$ を含む環構造を形成する2価の連結基又は単結合を表す。 L^1 が2価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^1 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、3員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。

【0049】

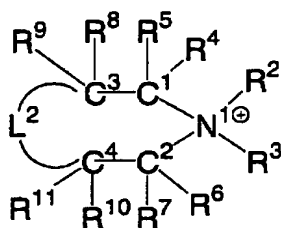
一般式(M-2)中の $R^4 \sim R^7$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基($-CO-$)を形成してもよい。)

【0050】

前記4級アンモニウムのうち、さらに好ましい態様としては、下記一般式(M-3)で表される構造を挙げることができる。

【0051】

【化5】



一般式(M-3)

【0052】

一般式 (M-3) 中、 R^2 、 R^3 及び X^- は、それぞれ一般式 (M-1) における R^2 、 R^3 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

一般式 (M-3) 中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (M-1) における R^2 、 R^3 の例として列挙した置換基を挙げることができ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ L^2 、 R^2 又は R^3 と結合し環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、又は、 L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0053】

一般式 (M-3) 中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合を表す。 L^2 が 2 価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5 員環から 10 員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5 員環から 8 員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると 5 員環及び 6 員環であるものが好ましい。

【0054】

一般式 (M-3) 中の $R^4 \sim R^{11}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2 重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

【0055】

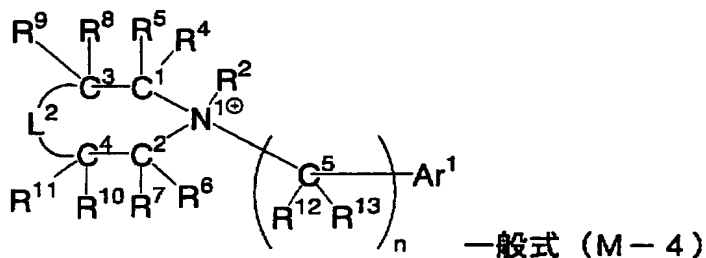
一般式 (M-3) 中の $R^4 \sim R^{11}$ において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3 員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8$ = 酸素原子として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0056】

前記4級アンモニウムのうち、さらに好ましい態様として、下記一般式(M-4)で表される構造を挙げることができる。

【0057】

【化6】



【0058】

一般式(M-4)中、 R^2 は、一般式(M-1)における R^2 と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式(M-4)における R^2 として、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。インヒビションの観点からは、 R^2 の炭素原子数が2以上であることが好ましく、さらに好ましくは3以上であり、特に好ましくは4以上である。

【0059】

一般式(M-4)中、 $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式(M-1)における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基を挙げることができる、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{13}$ は、それぞれ L^2 、 R^2 又は R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、又は L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0060】

一般式 (M-4) 中、 Ar^1 は、芳香環基を表し、置換及び無置換のフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピリジル基、ピラジル基、イミダゾリル基、キノリニル基、インドリル基、イソキノリニル基、ピロリル基、フラニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、ピリミジニル基等が好適である。 Ar^1 は、 L^2 、 R^2 、 $R^4 \sim R^{13}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。

【0061】

一般式 (M-4) 中、 n は、0 又は正の整数を表し、好ましくは 0、1、2 又は 3 であり、さらに好ましくは 0、1 又は 2 であり、特に好ましくは 0 又は 1 である。 n が 2 以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0062】

一般式 (M-4) 中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合を表す。 L^2 が 2 価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5 員環から 10 員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5 員環から 8 員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると 5 員環及び 6 員環であるものが好ましい。

【0063】

一般式 (M-4) 中の $R^4 \sim R^{13}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2 重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

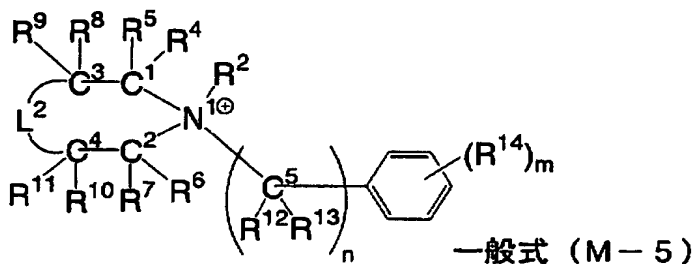
また、一般式 (M-4) 中の $R^4 \sim R^{13}$ において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3 員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0064】

前記 4 級アンモニウムのうち、さらに好ましい態様として、下記一般式 (M-5) で表される構造を挙げることができる。

【0065】

【化 7】



【0066】

一般式 (M-5) 中、 R^2 は、一般式 (M-1) における R^2 と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式 (M-5) における R^2 として、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点から、 R^2 の炭素原子数が 2 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 3 以上であり、特に好ましくは 4 以上である。

【0067】

一般式 (M-5) 中、 $R^4 \sim R^{14}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (M-1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が好適に挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し、環構造を形成してもよく、 L^2 及び R^2 、 R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、また L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0068】

一般式 (M-5) 中、 m は、0 ~ 5 の整数を表し、 m が 2 以上の場合に複数存

在する R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (M-5) 中、 n は、0 又は正の整数を表し、好ましくは 0、1、2 又は 3 であり、さらに好ましくは 0、1 又は 2 であり、特に好ましくは 0 又は 1 である。 n が 2 以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0069】

一般式 (M-5) 中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合を表す。 L^2 が 2 価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5 員環から 10 員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5 員環から 8 員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると 5 員環及び 6 員環であるものが好ましい。

【0070】

一般式 (M-5) 中の $R^4 \sim R^{14}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2 重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

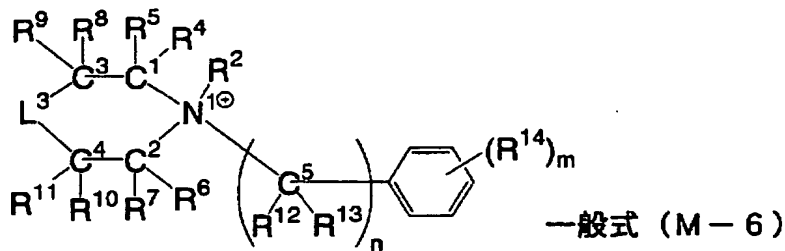
また、一般式 (M-5) 中の $R^4 \sim R^{14}$ において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3 員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0071】

前記 4 級アンモニウムのうち、さらに好ましい態様として、一般式 (M-6) で表される構造を挙げることができる。

【0072】

【化 8】



【0073】

一般式 (M-6) 中、 R^2 は、それぞれ一般式 (M-1) における R^2 と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 R^2 としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点からは、 R^2 の炭素原子数が2以上であることが好ましく、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは4以上である。

【0074】

一般式 (M-6) 中、 $R^4 \sim R^{14}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (M-1) における R^2 、 R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{14}$ は、それぞれ L^3 又は R^2 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^3 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、又は L^3 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0075】

一般式 (M-6) 中、 m は0～5の整数を表し、 m が2以上の場合に複数存在する R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (M-6) 中、 n は0又は正の整数を表し、好ましくは0、1、2又は3であり、さらに好ましくは0、1又は2であり、特に好ましくは0又は1であ

る。n が 2 以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【 0 0 7 6 】

一般式 (M-6) 中、 L^3 は、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合、或いは $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基を表し、該連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 、 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ が好適に挙げられる。ここで、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は、水素原子又は一般式 (M-1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらはそれぞれ R^2 、 $R^4 \sim R^{14}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。 C^3 及び C^4 と L^3 が 2 重結合を形成する場合、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は存在しなくてもよい。

【 0 0 7 7 】

一般式 (M-6) 中の $R^4 \sim R^{14}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2 重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

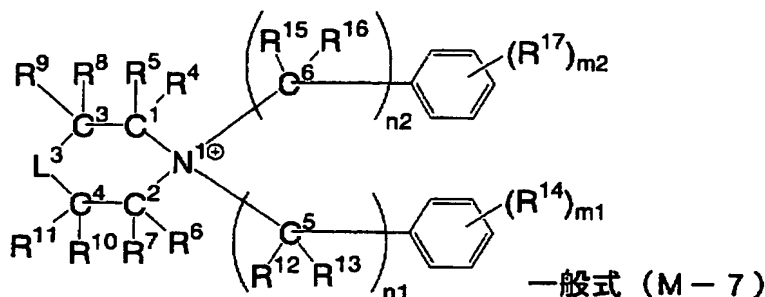
また、一般式 (M-6) 中の $R^4 \sim R^{14}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3 員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【 0 0 7 8 】

前記 4 級アンモニウムのうち、さらに好ましい態様として、一般式 (M-7) で表される構造を挙げることができる。

【 0 0 7 9 】

【化 9】



【0080】

一般式 (M-7) 中、 $R^4 \sim R^{17}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (M-1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{17}$ は、それぞれ L^3 、 R^2 又は R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^3 と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、又は L^3 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0081】

一般式 (M-7) 中、 m_1 、 m_2 は、0～5 の整数を表し、 m_1 及び m_2 が 2 以上の場合に複数存在する R^{14} 及び R^{17} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (M-7) 中、 n_1 、 n_2 は 0 又は正の整数を表し、好ましくは 0、1、2 又は 3 であり、さらに好ましくは 0、1 又は 2 であり、特に好ましくは 0 又は 1 である。 n_1 及び n_2 が、2 以上である場合に複数存在することになる R^{12} と R^{13} 、及び、 R^{15} と R^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0082】

一般式 (M-7) 中、 L^3 は、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合、或いは $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基を表し、

該連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 、 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ が好適に挙げられる。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ としては、水素原子又は一般式(M-1)における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらはそれぞれ R^2 、 $R^4 \sim R^{14}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。 C^3 及び C^4 と L^3 が2重結合を形成する場合、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は存在しなくてもよい。

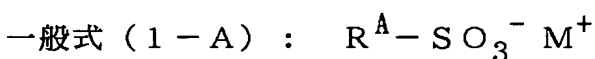
【0083】

一般式(M-7)中の $R^4 \sim R^{17}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基($-CO-$)を形成してもよい。)

また、一般式(M-7)中の $R^4 \sim R^{17}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0084】

一般式(1)で表されるオニウム塩のうち、好ましい態様としては、下記一般式(1-A)で表されるオニウム塩を挙げることができる。



一般式(1-A)中、 R^A は、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有する置換基を表し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、オキシニウムから選択される対カチオンを表す。

【0085】

前記 R^A が有するアルカリ解離性のプロトンを有する置換基としては、フェノール性水酸基($Ar-OH$)、カルボキシル基($-COOH$)、メルカプト基($-SH$)、ホスホン酸基($-PO_3H_2$)、リン酸基($-OPO_3H_2$)、スルホンアミド基($-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHR$)、置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NHHSO_2R$ 、 $-CONHHSO_2R$)、スルホン酸基($-SO_3H$)、スルフィン酸基($-SO_2H$)、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ であることが好ましい。ここで、A

r は置換基を有してもよいアリール基を表し、R は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。また、溶解抑制能と感度とのバランスが良い系として、フェノール性水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性イミド基、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ を挙げることができ、さらに、フェノール性水酸基、カルボキシ基であることが最も好ましい。

【0086】

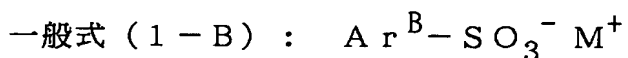
また、前記 R^A において、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基が結合する骨格としては、置換基を有してもよい炭化水素基を挙げることができ、特に制約はないが、構造中に芳香環を含むことが好ましい。該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素、ピロール環、ピリジン環、キノリン環、アクリジン環イミダゾール環、フラン環、チオフェン環、チアゾール環等の芳香族複素環を挙げることができ、芳香族炭化水素が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0087】

一般式 (1-A) 中、 M^+ としては、溶解抑制能の観点からスルホニウム、ヨードニウム、4 級アンモニウムであることが好ましく、4 級アンモニウムであることが最も好ましい。4 級アンモニウムの好ましい形態としては、一般式 (1) において好ましい形態として記載したものと同様である。

【0088】

一般式 (1) のうち、さらに好ましい態様としては、下記一般式 (1-B) で表されるオニウム塩を挙げることができる。



一般式 (1-B) 中、 Ar^B は、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有するアリール基を表す。 M^+ は、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、オキシニウムから選択される対カチオンを表す。

【0089】

一般式 (1-B) において、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基としては、フェノール性水酸基 ($\text{Ar}-OH$)、カルボキシ基 ($-COOH$)、メル

カプト基 ($-SH$)、ホスホン酸基 ($-PO_3H_2$)、リン酸基 ($-OPO_3H_2$)、スルホンアミド基 ($-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHR$)、置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH SO_2R$ 、 $-CONH SO_2R$)、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、スルフィン酸基 ($-SO_2H$)、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ を用いることが好ましい。ここで、 Ar は置換基を有してもよいアリール基を表し、 R は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。また、溶解抑制能と感度とのバランスが良い系として、フェノール性水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性イミド基、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-COCH_2COCF_3$ を挙げることができ、さらに、フェノール性水酸基、カルボキシル基が最も好ましい。

【0090】

一般式 (1-B) 中の M^+ としては、溶解抑制能の観点からスルホニウム、ヨードニウム、4級アンモニウムであることが好ましく、4級アンモニウムであることが最も好ましい。4級アンモニウムの好ましい形態としては、一般式 (1) における好ましい形態として記載したものと同様である。

【0091】

本発明における一般式 (1) で表されるオニウム塩は、 $500\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ の間に実質的な吸収がないことが好ましく、可視光領域に実質的な吸収がないことがさらに好ましい。

【0092】

本発明の画像形成材料に用いられる一般式 (1) で表されるオニウム塩は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。一般式 (1) で表されるオニウム塩の含有量としては、膜形成性の観点から画像形成層の全固形分質量の50%以下であることが好ましく、画像形成性が極めて良好であるという観点からは、0.1%~30%の範囲であることが好ましく、また、耐刷性等の印刷性能と、画像形成性を高いレベルで両立する添加量として、0.5%~15%の範囲であることが最も好ましい。

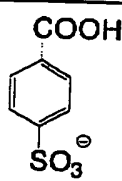
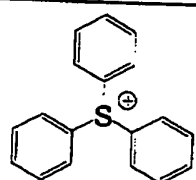
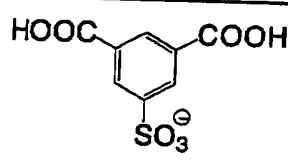
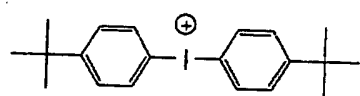
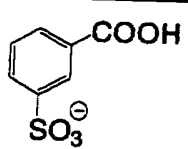
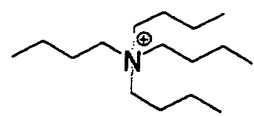
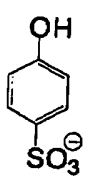
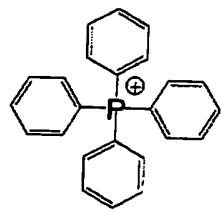
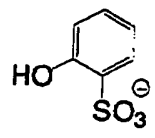
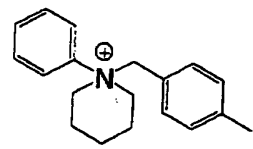
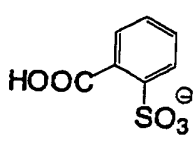
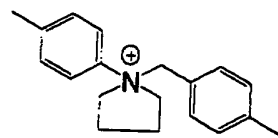
【0093】

以下、本発明で好適に用いられる一般式 (1) で表されるオニウム塩の具体例

(例示化合物C-1～C-30)を挙げるが、一般式(1)で表されるオニウム塩であれば、この範囲において任意に選択することが可能であり、本発明が以下の例示化合物に限定されるものではない。

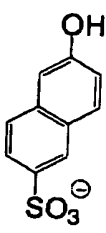
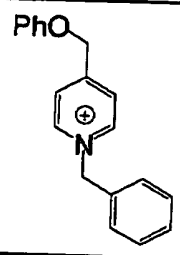
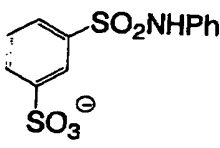
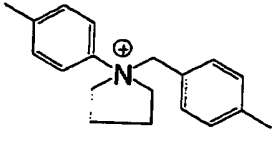
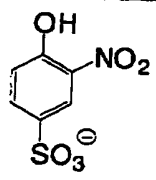
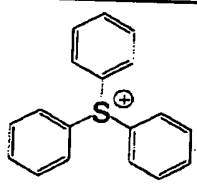
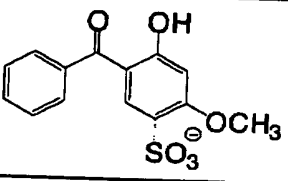
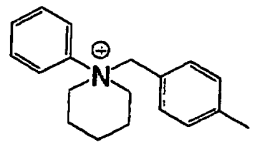
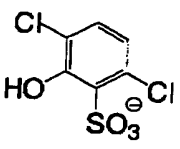
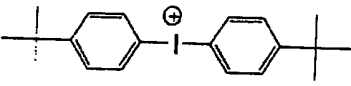
【0094】

【表1】

化合物番号	アニオン部	カチオン部
C-1		
C-2		
C-3		
C-4		
C-5		
C-6		

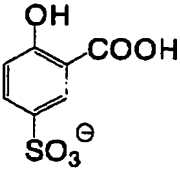
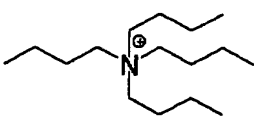
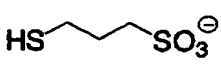
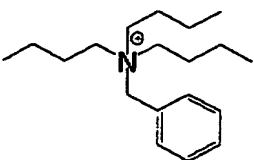
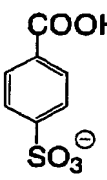
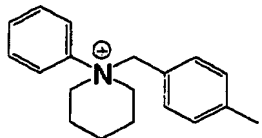
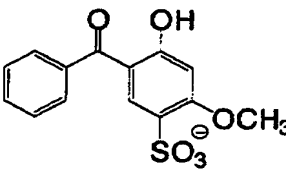
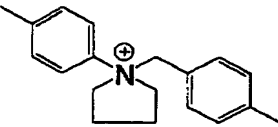
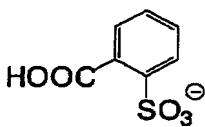
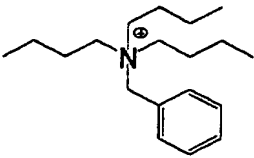
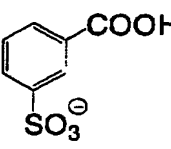
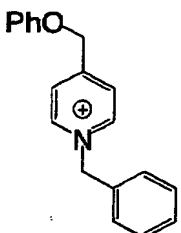
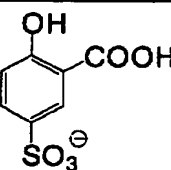
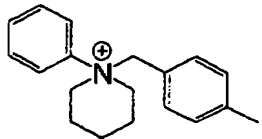
【0095】

【表 2】

C-7		
C-8		
C-9		
C-10		
C-11		

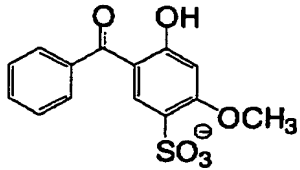
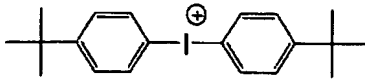
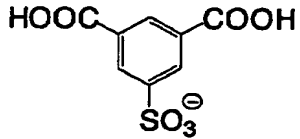
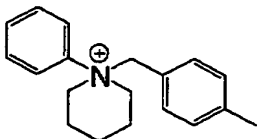
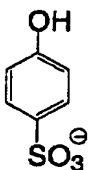
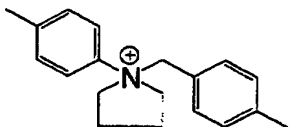
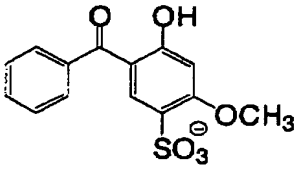
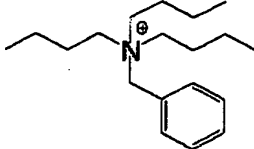
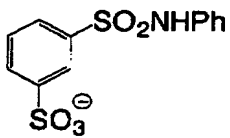
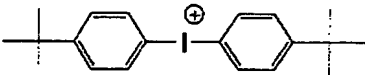
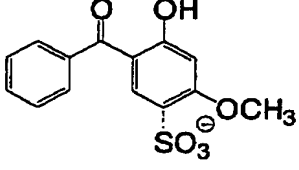
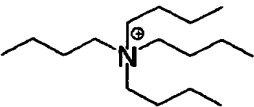
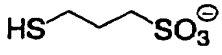
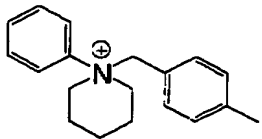
【0096】

【表 3】

C-12		
C-13		
C-14		
C-15		
C-16		
C-17		
C-18		

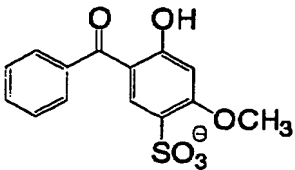
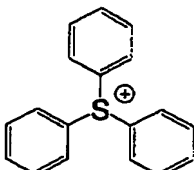
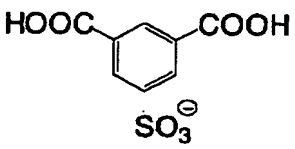
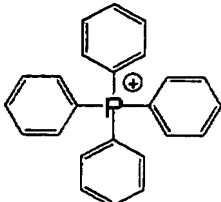
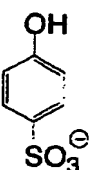
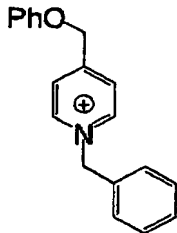
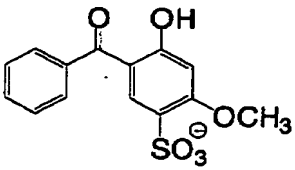
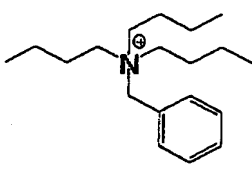
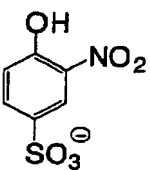
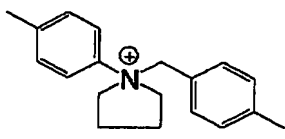
【0097】

【表 4】

C-19		
C-20		
C-21		
C-22		
C-23		
C-24		
C-25		

【0098】

【表 5】

C-26		
C-27		
C-28		
C-29		
C-30		

【0099】

〔（A）水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物〕

本発明におけるポジ型の画像形成層に使用できる（A）水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物（以下、適宜「アルカリ可溶性樹脂」と称する。）としては、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。酸性基に関しては、予め酸性基を有しているモノマーを重合して導入する方法と、重合後の高分子反応によって導入する方法、及びそれらを併用する方法のいずれの方法で導入してもよい。

【 0 1 0 0 】

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、プラスチック・エージ株式会社“フェノール樹脂”、アイピーシー株式会社“フェノール樹脂の合成・硬化・強靱化及び応用”、日刊工業新聞社“プラスチック材料講座（15）フェノール樹脂”、工業調査会株式会社“プラスチック全書（15）フェノール樹脂”等に記載されるフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホンイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマー、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物を用いることができ、特に制限はないが、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖及び／又は側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【 0 1 0 1 】

- （1）フェノール基（ $-Ar-OH$ ）
- （2）スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）
- （3）置換スルホンアミド系酸基（以下、「活性イミド基」という。）
 $[-SO_2NHCOR, -SO_2NH-SO_2R, -CONH-SO_2R]$
- （4）カルボン酸基（ $-CO_2H$ ）
- （5）スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）
- （6）リン酸基（ $-OPO_3H_2$ ）

【 0 1 0 2 】

上記（1）～（6）中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【 0 1 0 3 】

上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、（1）フェノール基、（2）スルホンアミド基（3）活性イミド基、及び（4

）カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、（１）フェノール基又は（２）スルホンアミド基、及び（４）カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【 0 1 0 4 】

上記（１）～（６）より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

（１）フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも画像形成性や熱硬化性の観点からノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂が好ましく、安定性の点からノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂がより好ましく、原料入手性、汎用性の観点からノボラック樹脂が特に好ましい。

【 0 1 0 5 】

ノボラック樹脂とは、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、フロログルシノール、4, 4'-ビフェニルジオール、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類（ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい）、又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂のことを指す。

【 0 1 0 6 】

本発明においては、フェノール類として、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-

クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で0～100：0～70：0～60の（混合）フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0107】

なお、本発明におけるsポジ型の画像形成層には、後述する溶剤抑止剤を含有することが好ましく、その場合は、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0108】

また、フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール基を有する重合性モノマーの重合体を挙げることができる。

フェノール基を有する重合性モノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。

具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメ

タクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

【0109】

また、酸基前駆体を重合し、高分子化した後で酸基へと誘導してもよい。例えば、酸基前駆体として

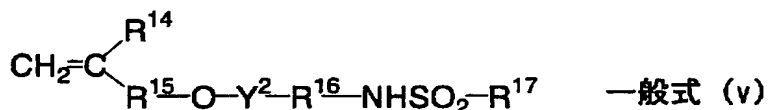
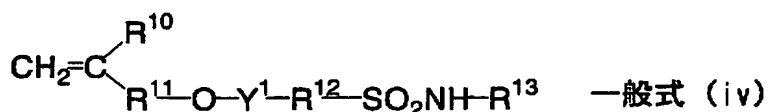
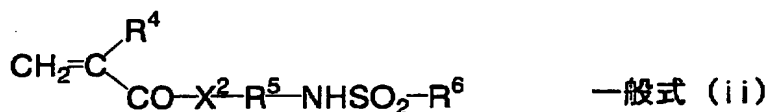
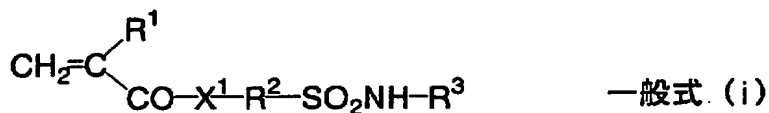
-アセトキシスチレンを重合した後、エステル部を加水分解しフェノール性水酸基へと誘導してもよい。また、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体も好適な例として挙げることができる。

【0110】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(i)~一般式(v)で表される化合物が挙げられる。

【0111】

【化 1 0】



【0 1 1 2】

一般式 (i) ~ (v) 中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7$ を表す。 R^1 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 、及び R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 及び R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^8 、 R^{10} 、及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に単結合又は CO を表す。

【0 1 1 3】

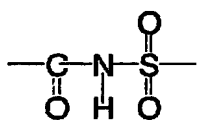
一般式 (i) ～ 一般式 (v) で表される化合物のうち、本発明の画像形成材料では、特に、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0114】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0115】

【化11】



【0116】

具体的には、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0117】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0118】

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

【0119】

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小

構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0120】

ポジ型画像形成層に用いるアルカリ可溶性樹脂を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、又は異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0121】

前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が充分達成されないことがある。

【0122】

本発明では、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記(m1)～(m13)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0123】

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、

グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0124】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0125】

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) 無水マレイン酸、イタコン酸無水物、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等。

(m13) α 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特願2001-115595号明細書、特願2001-115598号明細書等に

記載されている化合物を挙げることができる。

【0126】

本発明において、前記アルカリ可溶性樹脂が、前記（１）フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、（２）スルホンアミド基を有する重合性モノマー、（３）活性イミド基を有する重合性モノマー、（４）カルボン酸基を有する重合性モノマー、（５）スルホン酸基を有する重合性モノマー、及び（６）リン酸基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、単に重量平均分子量という）が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましく、更に好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000で、数平均分子量が800～250,000であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.1～10のものである。

【0127】

また、本発明において、前記アルカリ可溶性高分子化合物がノボラック樹脂である場合には、重量平均分子量が500～100,000であり、数平均分子量が200～50,000のものが好ましい。特願2001-126278号明細書に記載されるような低分子成分の比率が少ないノボラック樹脂を用いてもよい。

【0128】

これらアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、画像形成層（感光層）全固形分中、30～99質量%、好ましくは40～95質量%、特に好ましくは50～90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性樹脂の添加総量が30質量%未満であると、感光層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度、画像形成性の観点で好ましくない。

【0129】

アルカリ可溶性高分子を併用する場合、どのような組み合わせを用いてもよいが、特に好適な例としては、フェノール性水酸基を有するポリマーとスルホンアミド酸基を有するポリマーとの併用、フェノール性水酸基を有するポリマーとカ

ルボン酸基を有するポリマーとの併用、フェノール性水酸基を有するポリマー 2 種以上の併用、例えば米国特許第 4 1 2 3 2 7 9 号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数 3 ~ 8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、特開 2 0 0 0 - 2 4 1 9 7 2 号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性樹脂などとの併用を挙げることができる。

【 0 1 3 0 】

〔 (B) 光熱変換剤 〕

本発明に用いられる (B) 光熱変換剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点からは、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m に吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【 0 1 3 1 】

〔 赤外線吸収性染料又は顔料 〕

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、ナフタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、(チオ)ピリリウム塩、金属チオレート錯体、インドアニリン金属錯体系染料、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料、分子間 C T 色素等の染料が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

好ましい染料としては、例えば、特開昭 5 8 - 1 2 5 2 4 6 号公報、特開昭 5 9 - 8 4 3 5 6 号公報、特開昭 5 9 - 2 0 2 8 2 9 号公報、特開昭 6 0 - 7 8 7 8 7 号公報等に記載されているシアニン染料、

特開昭 5 8 - 1 7 3 6 9 6 号公報、特開昭 5 8 - 1 8 1 6 9 0 号公報、特開昭

58-194595号公報等に記載されているメチン染料、

特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、

特開昭58-112792号公報等に記載されているスクアリリウム色素、

英国特許434, 875号明細書に記載のシアニン染料、
等を挙げることができる。

【0133】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0134】

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0135】

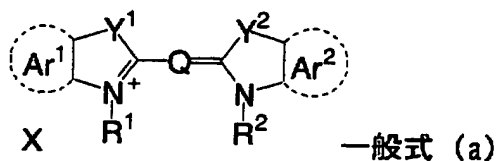
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0136】

さらに、下記一般式 (a) ～一般式 (f) で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に、下記一般式 (a) で示されるシアニン色素は、本発明において使用した場合に、アルカリ溶解性樹脂との高い相互作用を与え、かつ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0137】

【化12】



【0138】

一般式 (a) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、アルキル基上にはアルコキシ基、アリール基、アミド基、アルコキシカルボニル基、水酸基、スルホ基、カルボキシ基より選択される置換基を有してもよい。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に酸素、硫黄、セレン、ジアルキルメチレン基又は $-CH=CH-$ を表す。 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立に芳香族炭化水素基を表し、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基より選択される置換基を有してもよく、 Y^1 及び Y^2 と隣接した連続 2 炭素原子で芳香環を縮環してもよい。

【0139】

一般式 (a) 中、X は、電荷の中和に必要なカウンターイオンを表し、色素カチオン部がアニオン性の置換基を有する場合は必ずしも必要ではない。Q は、トリメチン基、ペンタメチン基、ヘプタメチン基、ノナメチン基又はウンデカメチン基より選択されるポリメチン基を表し、露光に用いる赤外線に対する波長適性と安定性の点からペンタメチン基、ヘプタメチン基又はノナメチン基が好ましく、いずれかの炭素上に連続した 3 つのメチン鎖を含むシクロヘキセン環又はシクロペンテン環を有することが安定性の点で好ましい。

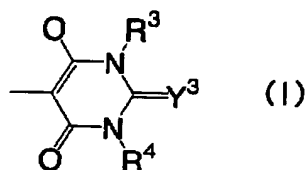
【0140】

一般式 (a) 中、Q は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、

アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、オキシ基、イミニウム塩基、下記一般式（I）で表される置換基より選択される基で置換されていてもよく、好ましい置換基としては塩素原子等のハロゲン原子、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基が挙げられる。

【0141】

【化13】



【0142】

一般式（I）中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を表す。 Y^3 は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

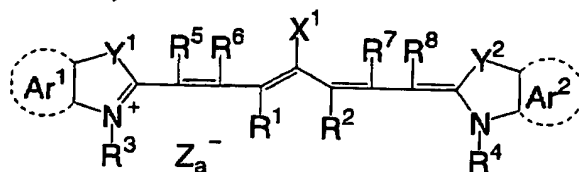
【0143】

一般式（a）で示されるシアニン色素のうち、波長800～840nmの赤外線で露光する場合は、特に好ましいものとしては下記一般式（a-1）～（a-4）で示されるヘプタメチンシアニン色素を挙げることができる。

【0144】

【化14】

一般式（a-1）



【0145】

一般式（a-1）中、 X^1 は、水素原子又はハロゲン原子を表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。画像形成層塗布

液の保存安定性からは、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

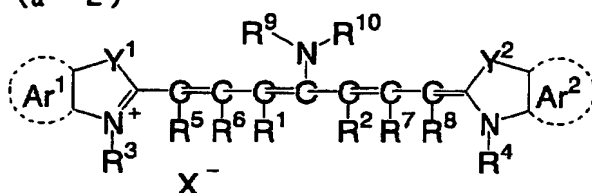
【0146】

一般式(a-1)中、 Ar^1 及 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、電荷の中和に必要な対アニオンを示し、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかがアニオン性置換基で置換されている場合は、 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びスルホン酸イオンである。上記一般式(a-1)で示されるヘプタメチン色素は、ポジ型の画像形成材料に好適に用いることができ、特にフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と組み合わせたいわゆる相互作用解除型のポジ感材に好ましく用いられる。

【0147】

【化 15】

一般式 (a-2)

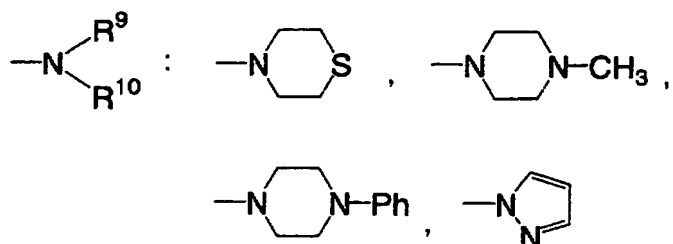


【0148】

一般式 (a-2) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環構造を形成していてもよく、形成する環としては 5 員環又は 6 員環が好ましく、5 員環が特に好ましい。 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、該芳香族炭化水素基上の好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられ、電子吸引性の置換基が特に好ましい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 の芳香族炭化水素基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、水素原子又は R^9 と R^{10} とが互いに結合し下記構造の環を形成してもよい。

【0149】

【化 16】



【0150】

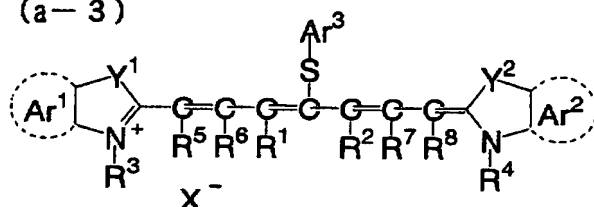
一般式 (a-2) 中の R^9 及び R^{10} としては、上記のうち、フェニル基等の芳香族炭化水素基が最も好ましい。

また、 X^- は、電荷の中和に必要な対アニオンであり、前記一般式 (a-1) における Za^- と同様の定義である。

【0151】

【化 17】

一般式 (a-3)



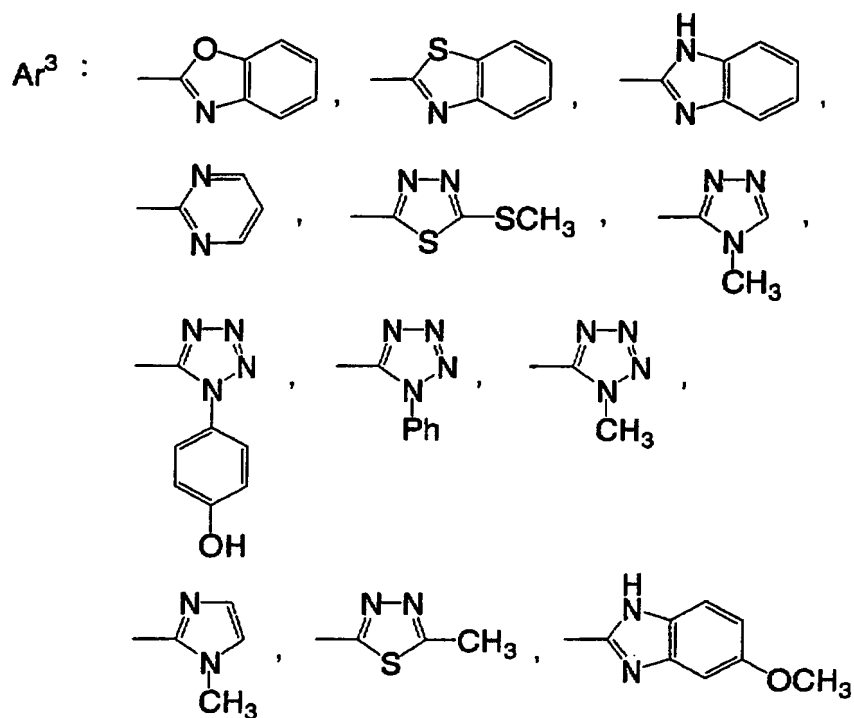
【0152】

一般式 (a-3) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 、 Y^2 及び X^- は、それぞれ前記一般式 (a-2) におけるものと同義である。 Ar^3 は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、又は窒素、酸素及び硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含有する単環又は多環の複素球基を示し、チアゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系、チアナフテノ-7, 6, 4, 5-チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾオキサゾール系、ナフトオキサゾール系、セレナゾール系、ベンゾセレナゾール系、ナフトセレナゾール系、チアゾリン系、2-キノリン系、4-キノリン系、1-イソキノリン系、3-イソキノリン系、ベンゾイミダゾール系、3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン系、2-ピリジン系、4-ピリジン系、3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系、テトラゾール系、ト

リアゾール系、ピリミジン系、及びチアジアゾール系よりなる群から選択される複素環基が好ましく、特に好ましい複素環基としては下記構造のものが挙げられる。

【0153】

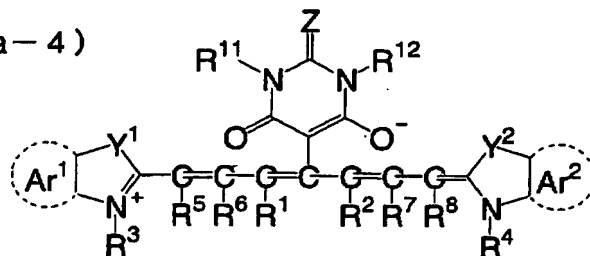
【化18】



【0154】

【化19】

一般式 (a-4)



【0155】

一般式 (a-4) 中、R¹~R⁸、Ar¹、Ar²、Y¹及びY²は、それぞれ前記一般式 (a-2) におけるものと同義である。R¹¹及びR¹²は、それぞれ同じで

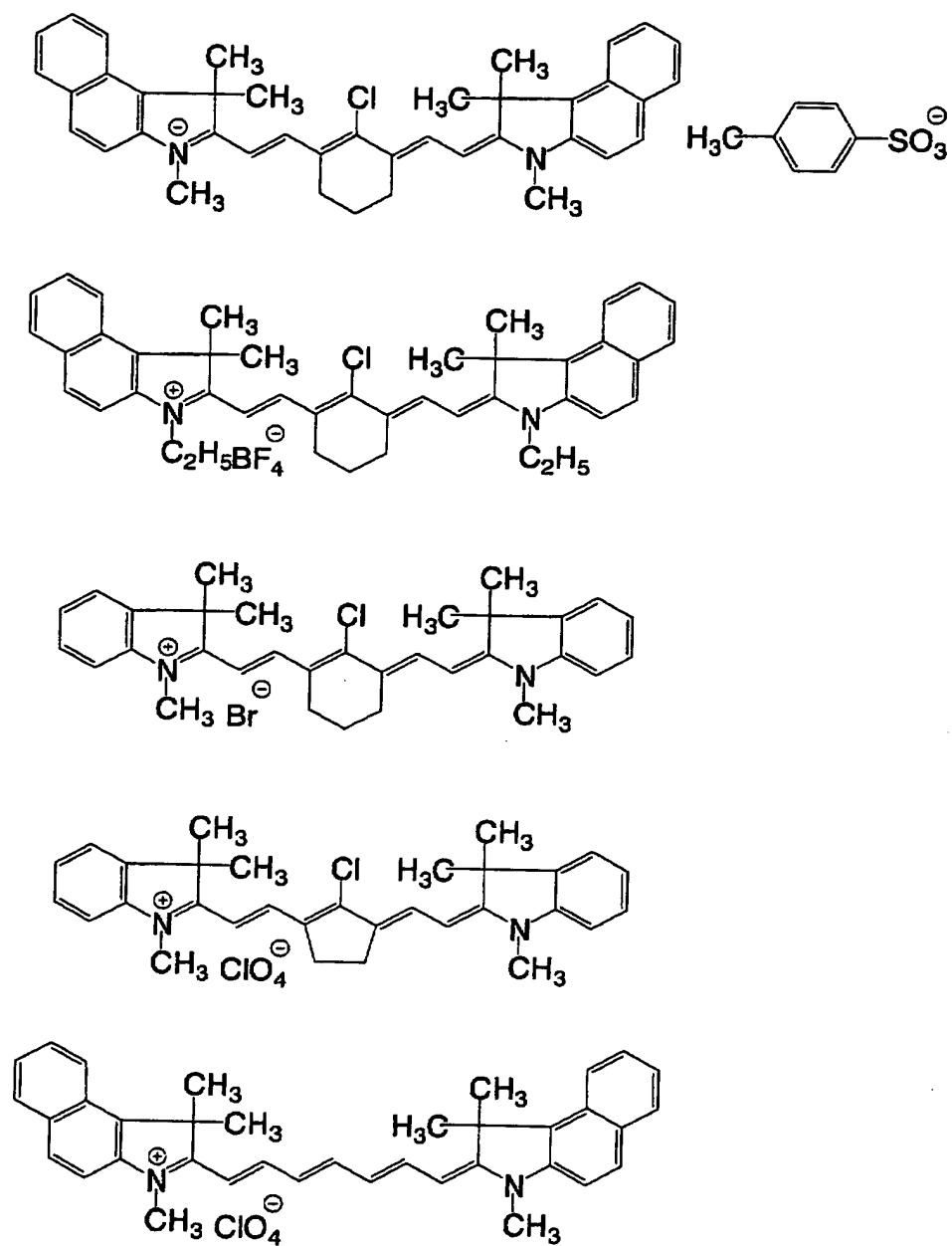
も異なっているとしてもよく、水素原子、アリル基、シクロヘキシル基又は炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基を示す。Z は、酸素原子又は硫黄原子を示す。

【 0 1 5 6 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 号公報の段落番号 [0 0 1 7] ～ [0 0 1 9] 、特開 2 0 0 2 - 4 0 6 3 8 号公報の段落番号 [0 0 1 2] ～ [0 0 3 8] 、特開 2 0 0 2 - 2 3 3 6 0 号公報の段落番号 [0 0 1 2] ～ [0 0 2 3] 、に記載されたものを挙げる事ができる。

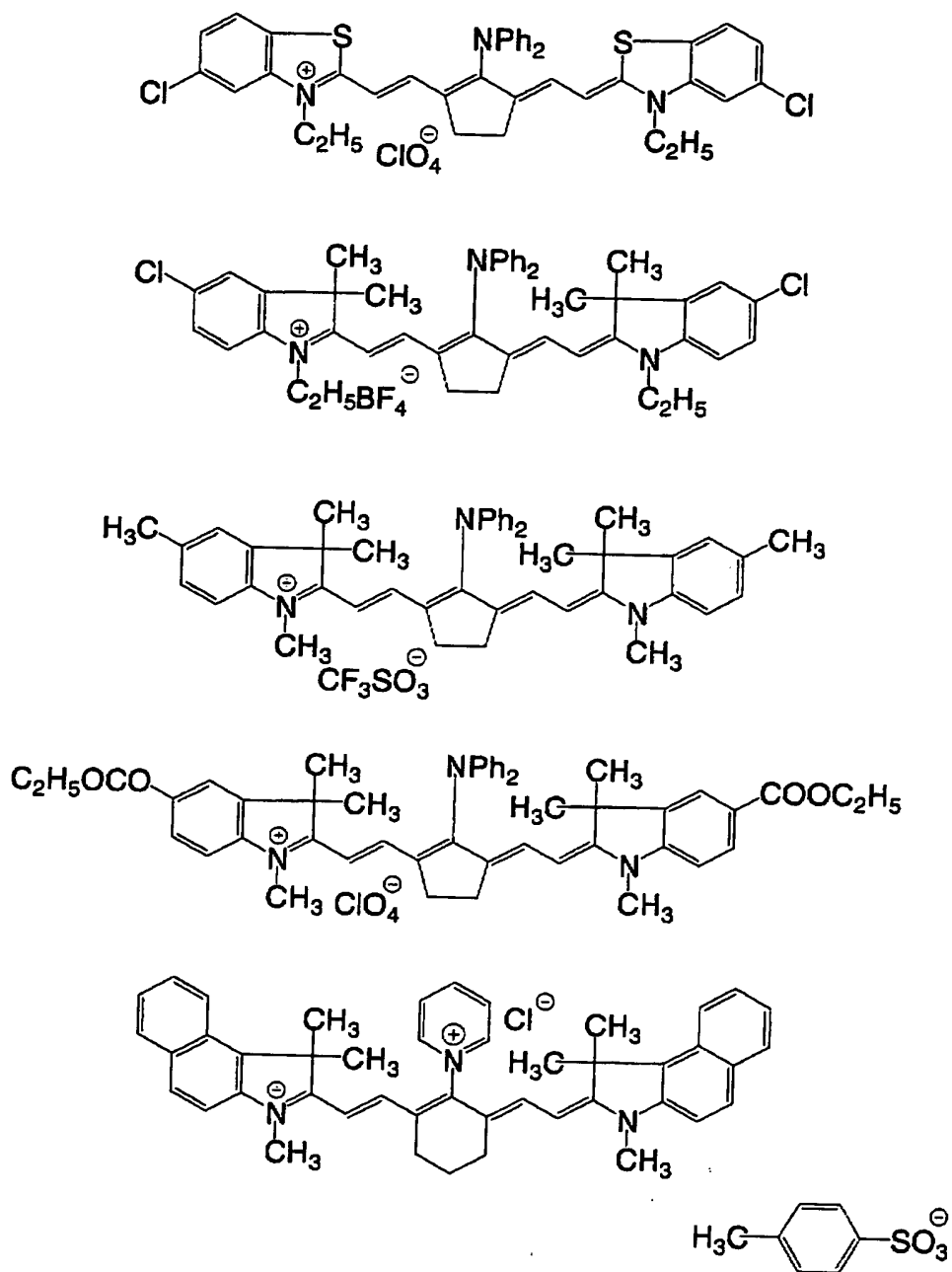
【 0 1 5 7 】

【化 20】



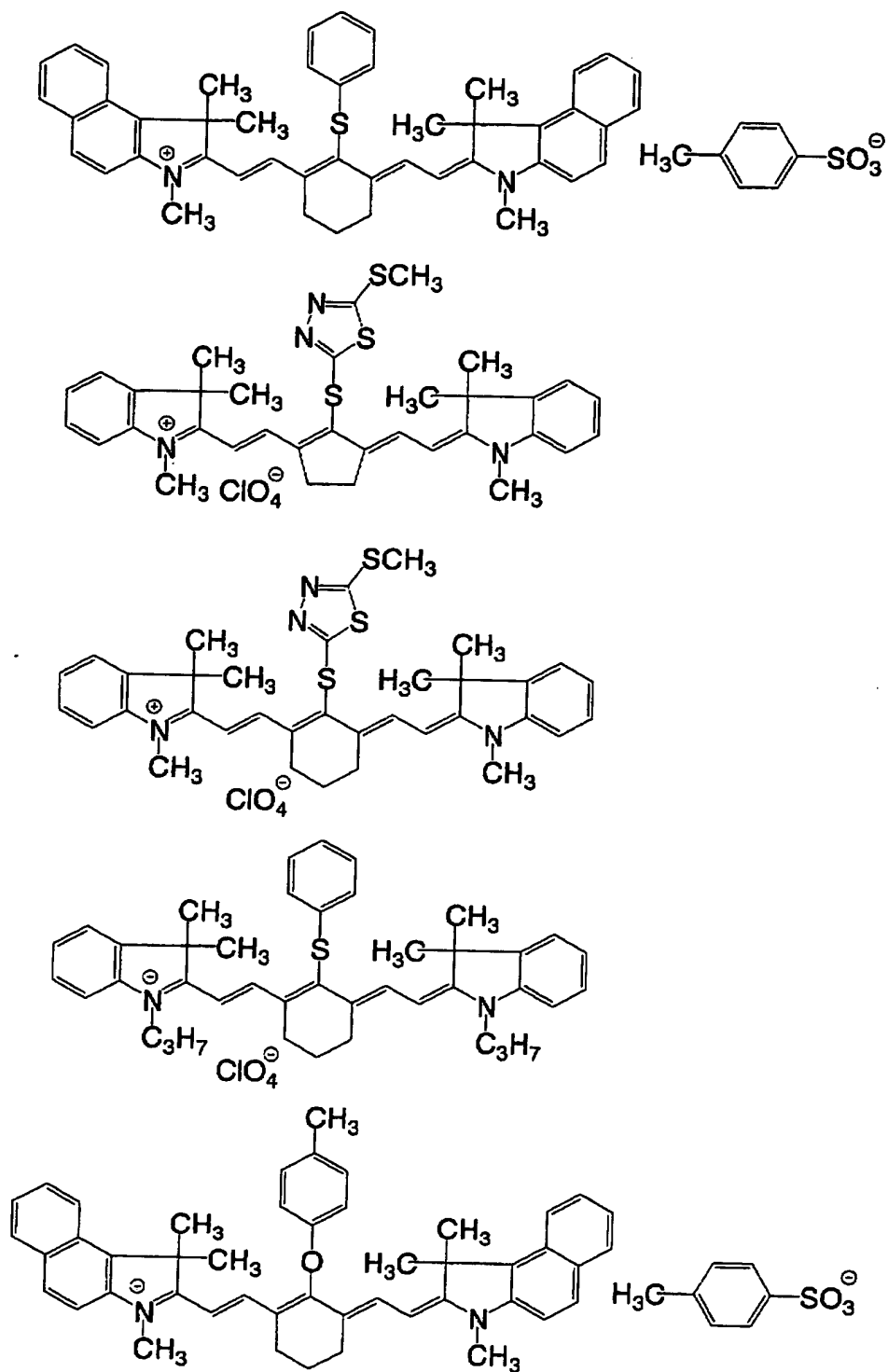
【0158】

【化 21】



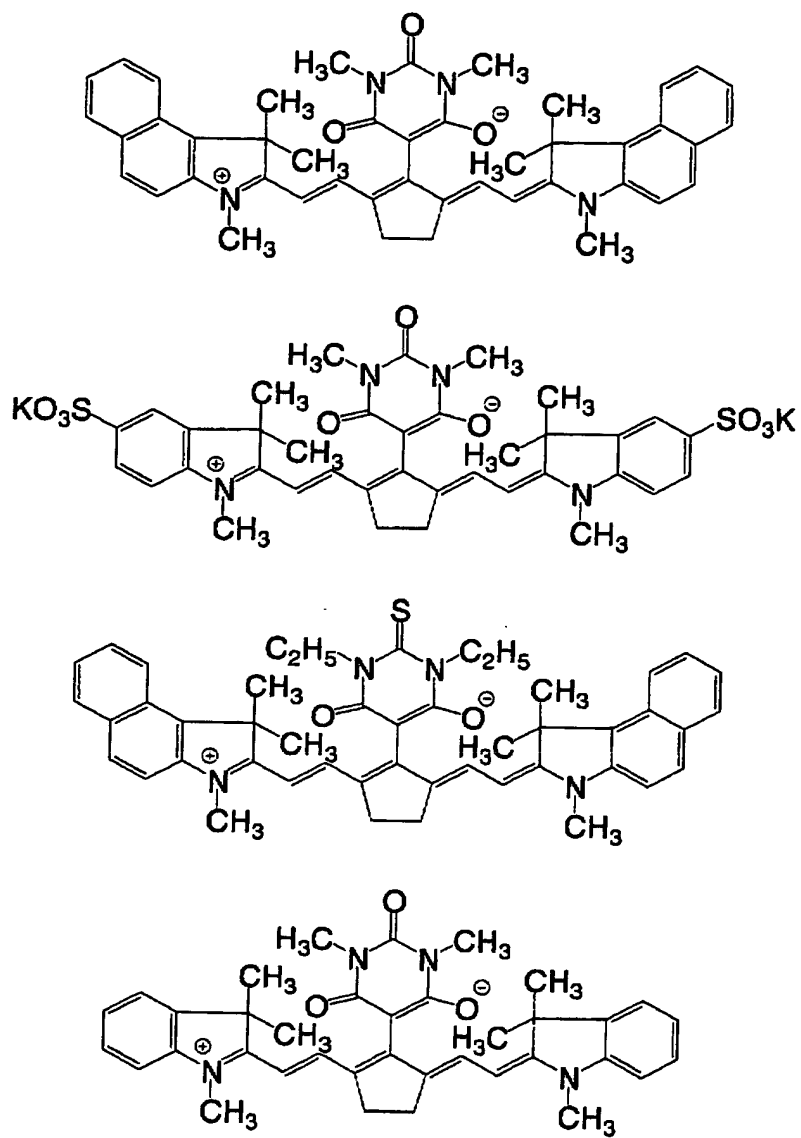
【0159】

【化 22】



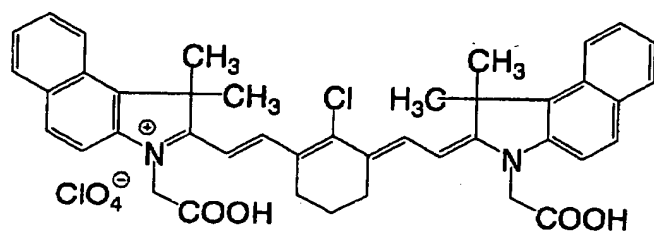
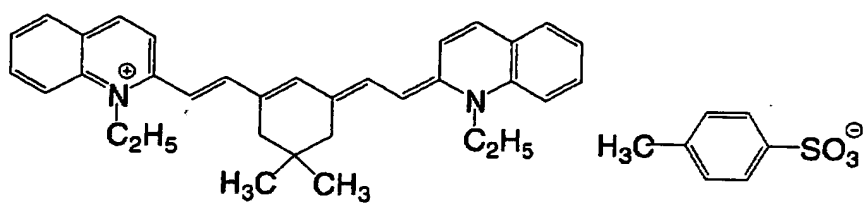
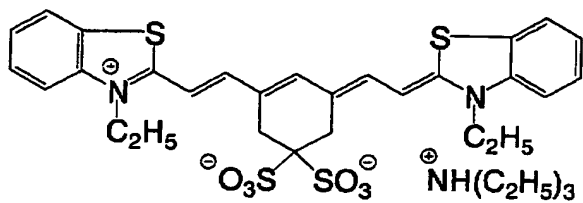
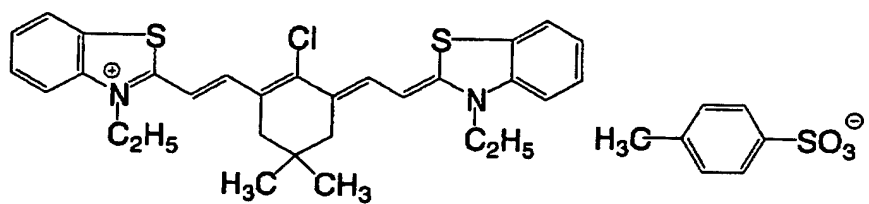
【0160】

【化 23】



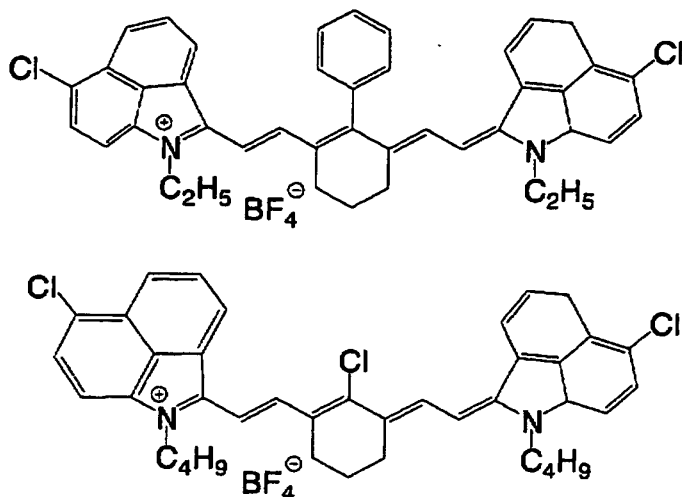
【0161】

【化 24】



【0162】

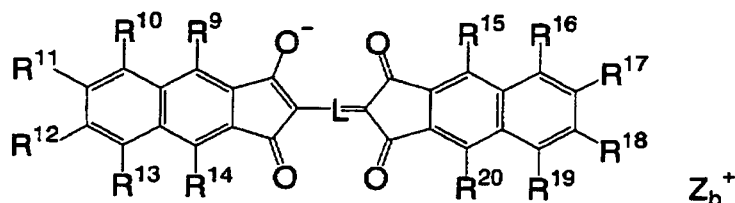
【化 25】



【0163】

【化 26】

一般式 (b)



【0164】

一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z^{b+} は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni⁺, K⁺, Li⁺) などが挙げられる。R⁹~R¹⁴ 及び R¹⁵~R²⁰ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、

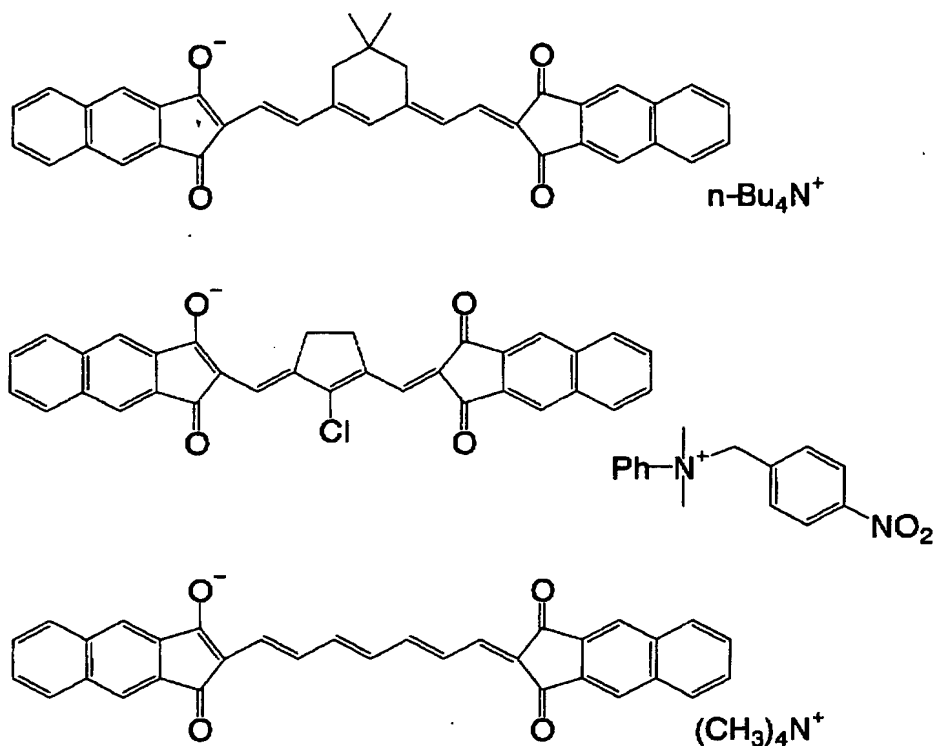
$R^9 \sim R^{14}$ 及び $R^{15} \sim R^{20}$ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0165】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0166】

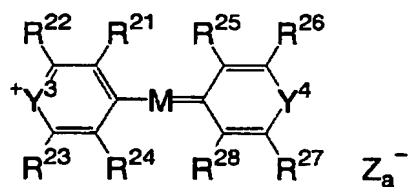
【化27】



【0167】

【化28】

一般式 (c)



【 0 1 6 8 】

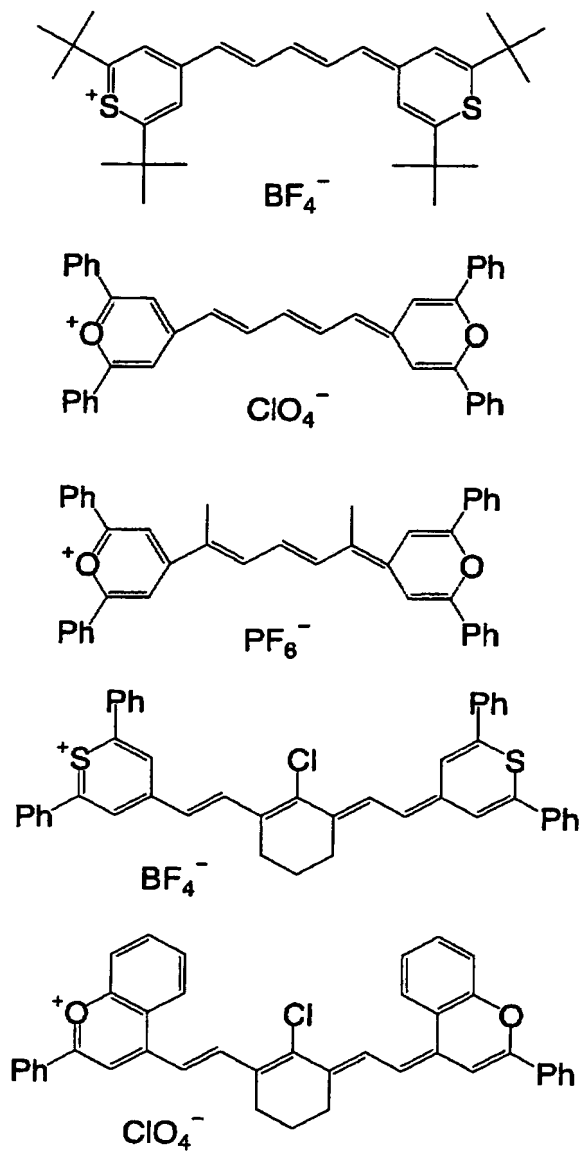
一般式 (c) 中、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 及び $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 $Z a^-$ は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における $Z a^-$ と同義である。

【 0 1 6 9 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 1 7 0 】

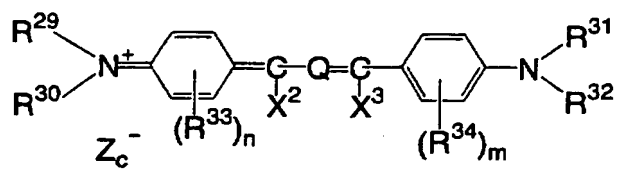
【化 29】



【0171】

【化 30】

一般式 (d)



【 0 1 7 2 】

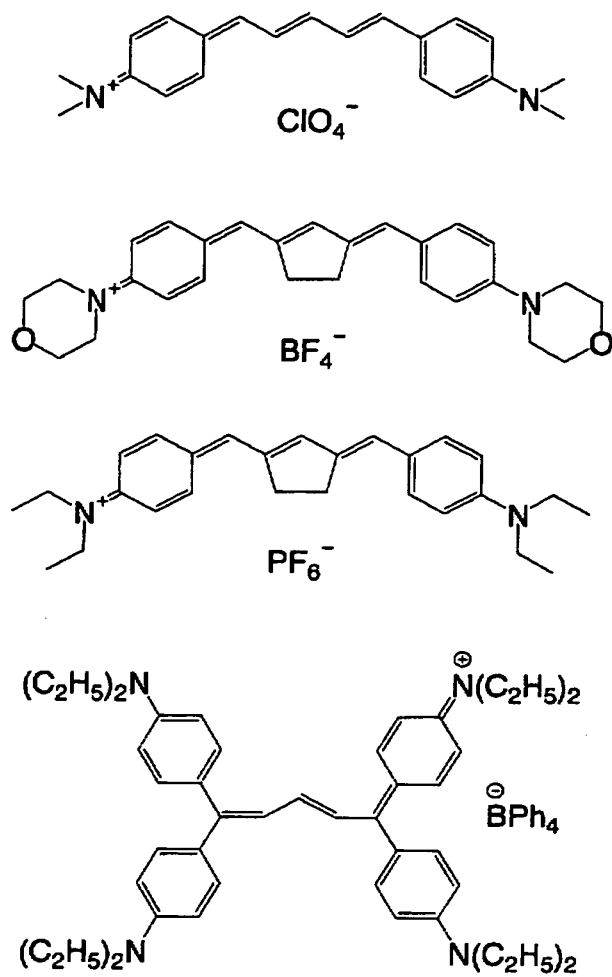
一般式 (d) 中、 $R^{29} \sim R^{32}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^{33} 及び R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に 0 乃至 4 の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} 及び / 又は R^{30} は R^{33} と、また R^{31} 及び / 又は R^{32} は R^{34} と結合して環を形成してもよく、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士或いは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^2 及び X^3 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Z c^-$ は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における $Z a^-$ と同義である。

【 0 1 7 3 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 1 7 4 】

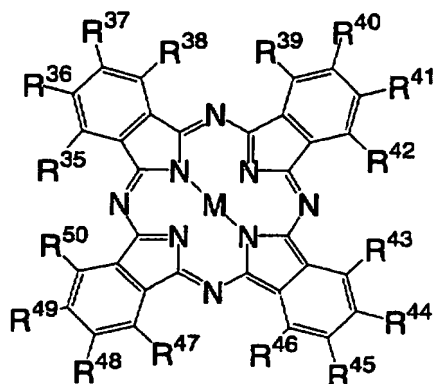
【化 3 1】



【 0 1 7 5】

【化 3 2】

一般式 (e)



【0176】

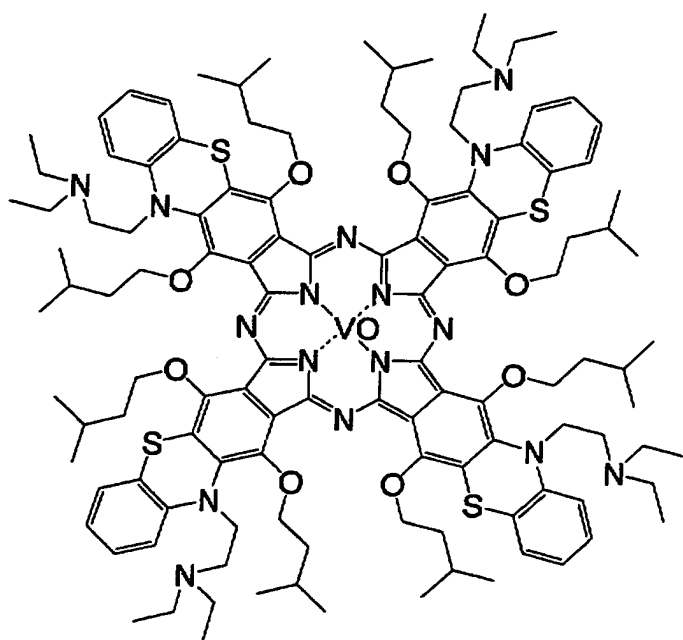
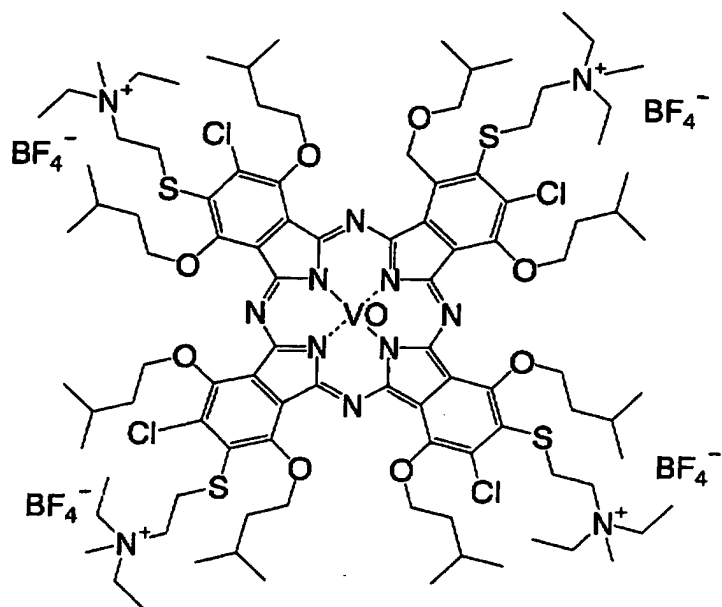
一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有してもよい、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。M は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、II A、IIIB、IVB 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、ニッケル、マグネシウム、鉄、亜鉛、スズ、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましく、バナジウム、ニッケル、亜鉛、スズが特に好ましい。これら金属原子は原子価を適切にするために酸素原子、ハロゲン原子等と結合していてもよい。

【0177】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

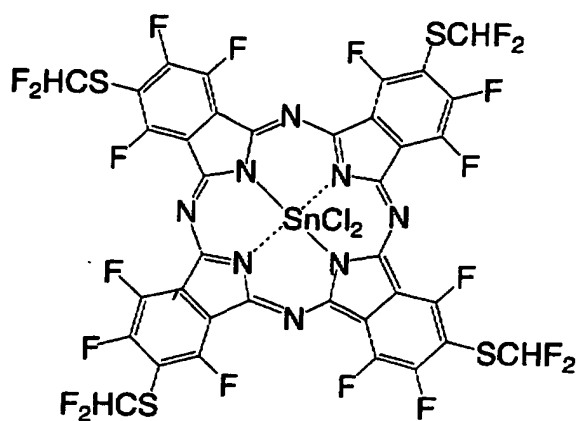
【0178】

【化 33】



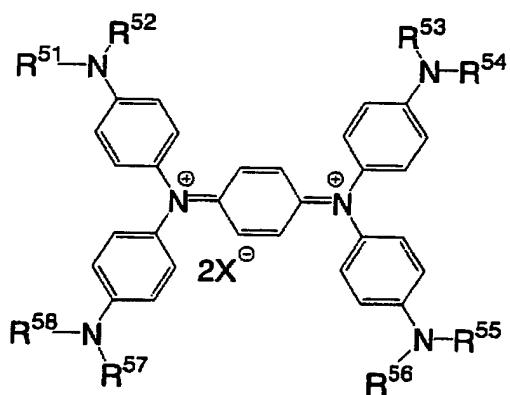
【0179】

【化 3 4】

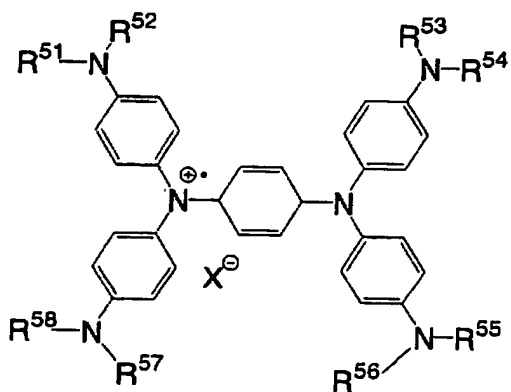


【0180】

【化 3 5】



一般式 (f-1)



一般式 (f-2)

【0181】

一般式 (f-1) 及び (f-2) 中、 $R^{51} \sim R^{58}$ は、それぞれ独立に、水素原

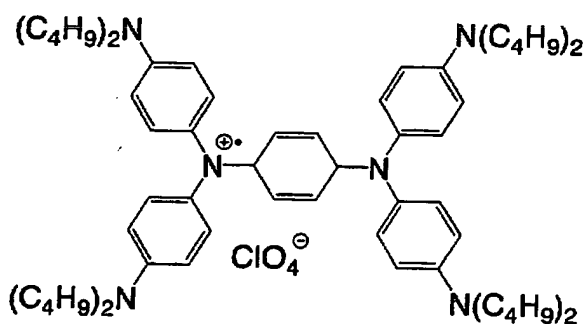
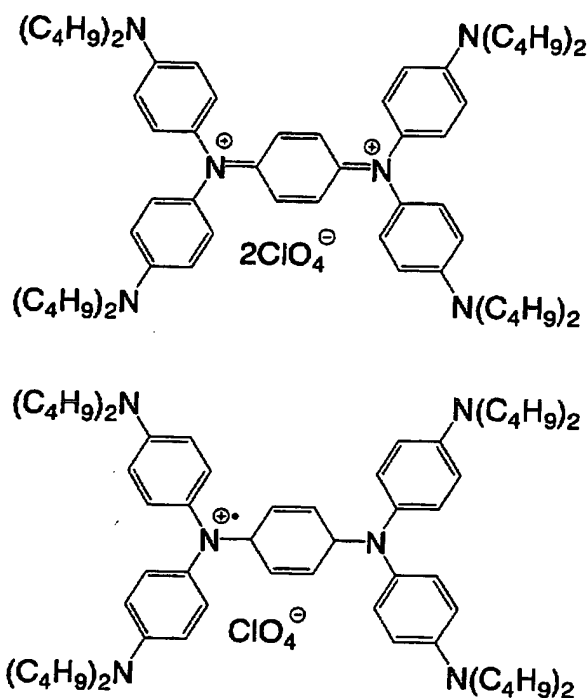
子又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を示す。X⁻は、前記一般式（a-2）におけるものと同義である。

【0182】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（d）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0183】

【化36】



【0184】

上記以外の光熱変換剤としては、特開2001-242613号公報に記載の複数の発色団を有する染料、特開2002-97384号公報、米国特許第6,124,425号明細書に記載の高分子化合物に共有結合で発色団が連結された色素、米国特許6,248,893号明細書に記載のアニオン染料、特開2001-347765号公報に記載の表面配向性基を有する染料等を好適に用いることができる。

【0185】

本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカ

ラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

【0186】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0187】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0188】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像形成層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像形成層の均一性の点で好ましくない。

【0189】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の

分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0190】

これらの顔料若しくは染料は、画像形成層（記録層）を構成する全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～10質量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量%、顔料の場合特に好ましくは0.1～10質量%の割合で添加することができる。顔料若しくは染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また50質量%を越えて配合すると、配合量の増加にしたがって記録層の均一性や、記録層の耐久性に好ましくない影響を与えるおそれが出てくる。また、用いられる染料若しくは顔料は単一の化合物であっても、2種以上の化合物を混合したものでもよく、複数の波長の露光機へ対応するために、吸収波長の異なる染料若しくは顔料を併用することも好ましくおこなわれる。

【0191】

〔その他の成分〕

本発明におけるポジ型画像形成層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。他のオニウム塩としては、前記一般式（1）で表されるオニウム塩以外のオニウムであって、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩、アジニウム塩等を挙げることができる。

【0192】

本発明において用いられる他のオニウム塩として、好適なものとしては、例え

ば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)、特開平 5 - 1 5 8 2 3 0 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号、特開平 3 - 1 4 0 1 4 0 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号の各明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 1 0 4, 1 4 3 号、米国特許第 5, 0 4 1, 3 5 8 号、同 4, 4 9 1, 6 2 8 号の各明細書、特開平 2 - 1 5 0 8 4 8 号、特開平 2 - 2 9 6 5 1 4 号の各公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第 3 7 0, 6 9 3 号、同 2 3 3, 5 6 7 号、同 2 9 7, 4 4 3 号、同 2 9 7, 4 4 2 号、米国特許第 4, 9 3 3, 3 7 7 号、同 3, 9 0 2, 1 1 4 号、同 5, 0 4 1, 3 5 8 号、同 4, 4 9 1, 6 2 8 号、同 4, 7 6 0, 0 1 3 号、同 4, 7 3 4, 4 4 4 号、同 2, 8 3 3, 8 2 7 号、独国特許第 2, 9 0 4, 6 2 6 号、同 3, 6 0 4, 5 8 0 号、同 3, 6 0 4, 5 8 1 号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【 0 1 9 3 】

他のオニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平 5 - 1 5 8 2 3 0 号公報に記載のものがあげられる。

【 0 1 9 4 】

上記他のオニウム塩における対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【 0 1 9 5 】

好適なキノンジアジド類としては、*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物或いは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0196】

さらに、ナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号などの各公報、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0197】

α -キノンジアジド化合物の添加量としては、好ましくは画像形成材料の全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0198】

α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量としては、好ましくは画像形成材料の全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%である。なお、本発明における添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0199】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサ

ヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の画像形成材料中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

【0200】

また、本発明における画像形成層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド

、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像形成材料中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0201】

本発明における画像形成層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げる事ができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げる事ができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0202】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー

#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げる事ができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、画像形成材料の全固形分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で画像形成材料中に添加することができる。更に本発明の画像形成材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0203】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

【0204】

本発明の画像形成材料は、この画像形成層を適当な支持体上に形成してなるものであり、平版印刷版原版、カラーブローフ、ディスプレイ材料などのさまざまな用途に適用し得るが、特に赤外線レーザ露光によるダイレクト製版可能なヒートも度対応平版印刷版原版として有用である。

【0205】

[平版印刷版原版]

以下に、本発明の画像形成材料を平版印刷版原版に適用する例を挙げて、具体

的な態様について説明する。

【0206】

〔画像形成層〕

本発明の画像形成材料が適用される平版印刷版原版は、感光層（画像形成層）塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様にして形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0207】

また、塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版の画像形成層についていえば、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の皮膜特性は低下する。

【0208】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明における画像形成層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形分中0.01～

1 質量%、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 5 質量%である。

【 0 2 0 9 】

〔樹脂中間層〕

平版印刷版原版には、必要に応じて、画像形成層と支持体の間に樹脂中間層を設けることができる。

この樹脂中間層を設けることで、露光によりアルカリ現像液への溶解性が向上する赤外線感応層である画像形成層が、露光面或いはその近傍に設けらることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が存在し、断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く画像形成に使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である画像形成層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された画像形成層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【 0 2 1 0 】

〔支持体〕

本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、若しく

は蒸着された紙、若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。

本発明に係る支持体としては、特に平版印刷版原版に使用する場合、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 質量% 以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm ~ 0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm ~ 0.3 mm である。

【 0 2 1 1 】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多

孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【 0 2 1 2 】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 質量% 溶液、液温は 5 ~ 7 0 °C、電流密度 5 ~ 6 0 A / d m²、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1 . 0 g / m² より少ないと耐刷性が不充分であつたり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第 2 , 7 1 4 , 0 6 6 号明細書、同第 3 , 1 8 1 , 4 6 1 号明細書、第 3 , 2 8 0 , 7 3 4 号明細書及び第 3 , 9 0 2 , 7 3 4 号明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に、特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第 3 , 2 7 6 , 8 6 8 号明細書、同第 4 , 1 5 3 , 4 6 1 号明細書、同第 4 , 6 8 9 , 2 7 2 号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【 0 2 1 3 】

本発明が適用される平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の画像形成層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン

酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0214】

この有機下塗層は、次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。

また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0215】

〔露光・現像〕

上記のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【 0 2 1 6 】

本発明が適用される平版印刷版原版の現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独若しくは2種以上を組み合わせて用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由は、ケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【 0 2 1 7 】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【 0 2 1 8 】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【 0 2 1 9 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 2 2 0 】

本発明においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば、特公平 2 - 1 3 2 9 3 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 5 9 - 1 7 4 8 4 2 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【 0 2 2 1 】

以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、或いは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【 0 2 2 2 】

整面液の塗布量は、一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で $1 \sim 20$ 分の範囲が好ましい。

【 0 2 2 3 】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 2 2 4 】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【 0 2 2 5 】

(実施例 1 ~ 3 0)

[基板 A の作製]

厚さ 0. 2 4 mm のアルミニウム板 (S i : 0. 0 6 質量%, F e : 0. 3 0 質量%, C u : 0. 0 1 4 質量%, M n : 0. 0 0 1 質量%, M g : 0. 0 0 1 質量%, Z n : 0. 0 0 1 質量%, T i : 0. 0 3 質量% を含有し、残部は A l と不可避不純物のアルミニウム合金) に対し以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0 2 2 6】

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 g / L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / L、アンモニウムイオンを 0. 0 0 7 質量% 含む。)、温度 8 0 °C であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6. 5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 3 2 °C で行い、アルミニウム板を 0. 2 0 g / m² 溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度 6 0 °C の硫酸濃度 2 5 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0. 5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

【0 2 2 7】

二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2. 7 g / m² であった。

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を、温度 3 0 °C の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量% 水溶液の処理層中へ、1 0 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理 (シリケート処理) を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 2 2 8】

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、8 0 °C で 1 5 秒間乾燥し、塗膜を形成し基板 A を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は 1 5 m g / m² であった。

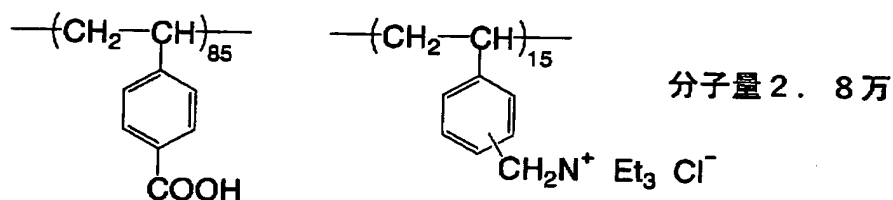
【0 2 2 9】

<下塗液組成>

・ 下記化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

【0230】

【化37】



【0231】

[基板Bの作製]

厚さ0.24mmのアルミニウム板(Si:0.06質量%、Fe:0.30質量%、Cu:0.014質量%、Mn:0.001質量%、Mg:0.001質量%、Zn:0.001質量%、Ti:0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金)に対し以下に示す表面処理を連続的行った。

【0232】

比重1.12の研磨剤(ケイ砂)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。その後、カセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を6g/m²溶解し、スプレーによる水洗を行った。更に、温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーで水洗した。その後、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、温度80℃であった。水洗後、アルミニウ

ム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.20 g/m² 溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度 60℃の硫酸濃度 25 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

【0233】

二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m²であった。

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30℃の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量%水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0234】

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃で 15 秒間乾燥し、塗膜を形成し基板 B を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg/m²であった。

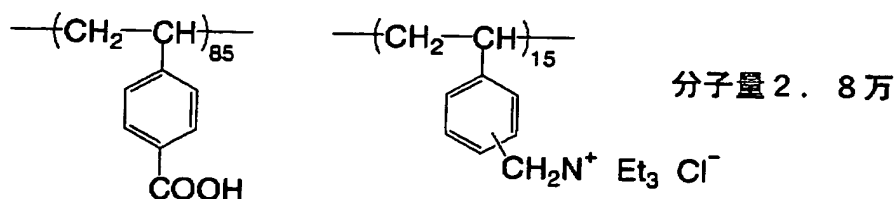
【0235】

<下塗液組成>

・下記化合物	0.3 g
・メタノール	100 g
・水	1 g

【0236】

【化 38】



【0237】

〔共重合体1の合成〕

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコに、メタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0238】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0239】

次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた200ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.58g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名:「V-65」、和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸メチル2.58g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び上記「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタ

ノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ54,000であった。

【0240】

[平版印刷版原版の作製]

上記により得られた基板Aに、以下の画像形成層塗布液1を塗布量が0.85g/m²になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して110℃で50秒間乾燥し、その後、画像形成層塗布液2を塗布量が0.30g/m²になるよう塗布したのち、120度で1分間乾燥し、実施例1～30の平版印刷版原版を得た。

【0241】

<画像形成層塗布液1>

・前記共重合体1	2.133g
・シアニン染料A（下記構造）	0.109g
・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.126g
・無水テトラヒドロフタル酸	0.190g
・p-トルエンスルホン酸	0.008g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン	
ヘキサフルオロホスフェート	0.030g
・エチルバイオレットの対イオンを	
6-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸のアニオンに変えたもの	0.100g
・メガファックF176、大日本インキ工業（株）社製	
（塗布面状改良フッ素系界面活性剤）	0.035g
・メチルエチルケトン	25.38g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.0g

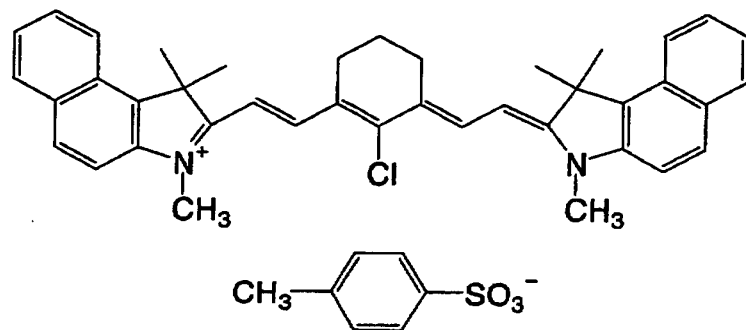
・ γ -ブチロラクトン

13.2 g

【0242】

【化39】

シアニン染料A



【0243】

<画像形成層塗布液2>

- ・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量
4500、未反応クレゾール0.8質量%含有) 0.3478 g
- ・ 前記シアニン染料A 0.0192 g
- ・ 一般式(1)で表されるオニウム塩(表6記載の化合物) 0.0115 g
- ・ メガファックF176(20%)、大日本インキ化学工業(株)製
(面状改良界面活性剤) 0.022 g
- ・ メチルエチルケトン 13.07 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 6.79 g

【0244】

(比較例1)

上部画像形成層に用いる画像形成層塗布液2から表6に記載のオニウム塩を除いた塗布液を用いた他は、実施例1~30と同様にして比較例1の平版印刷版原版を得た。

【0245】

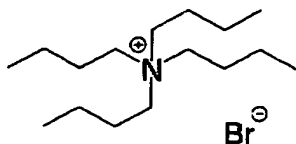
(比較例2)

上部画像形成層に用いる画像形成層塗布液2において、一般式(1)で表され

るオニウム塩に代えて、下記構造のアンモニウム化合物（アンモニウムC-X）を添加した塗布液を用いた他は、実施例1～30と同様にして比較例2の平版印刷版原版を得た。

【0246】

【化40】



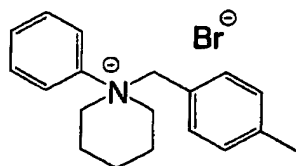
アンモニウム（C-X）

【0247】

（比較例3）

上部画像形成層に用いる画像形成層塗布液2において、一般式（1）で表されるオニウム塩に代えて、下記構造のアンモニウム化合物（アンモニウムC-Y）を添加した塗布液を用いた他は、実施例1～30と同様にして比較例3の平版印刷版原版を得た。

【化41】



アンモニウム（C-Y）

【0248】

〔平版印刷版原版の評価〕

得られた各平版印刷版原版（実施例1～30、比較例1～3）について、下記方法で評価を行った。評価結果を下記表6に示す。

【0249】

（1．感度）

得られた各平版印刷用原版の感度を以下のようにして測定した。

平版印刷版用原版を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度2～10Wの範囲、ドラム回転速度150rpmでベタ画像を描き込んだ後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-2（1：8で希釈したもの）及び富士写真フイルム（株）製フィニッシャーFG-1（1：1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フイルム（株）製PSプロセッサLP940Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時の現像液の電導度は43mS/cmであった。

現像後の版を25倍のルーペで観察し、実質上印刷汚れにならないレベルの残膜の有無を評価し、残膜が観測されないところの露光ビーム強度から、実際の露光エネルギーを計算し、感度とした。露光エネルギーが小さいものほど高感度であると評価する。

【0250】

（2．焼きだめ性）

露光後、25℃湿度70%の環境で一時間保存した後に、上記感度評価と同様の評価を行い、露光直後からの感度の低下度合いを焼きだめ性の指針とした。数値は（露光1時間後の感度）－（露光直後の感度）を表し、値が小さいほど焼きだめ性が良好である。

【0251】

（3．現像ラチチュード）

得られた平版印刷版原版をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9W、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-2Rを1：5に希釈し、電導度が37mS/cmになるまで炭酸ガスを吹き込んだ液及び富士写真フイルム（株）製フィニッシャーFG-1（1：1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フイルム（株）製PSプロセッサLP940Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。その後、現像液にDT-2R（1：5に希釈したもの）を適量加え、電導度を39mS/cmに調整し、先ほどと同じくテストパターンを画像状に描き込んだ平版印刷版原版を現像した。更に電導度を2mS/cmづ

つ上げ、画像の現像による膜減りが顕著に観察されるまでこの作業を続けた。

この時、各電導度で現像した版を、現像不良の画像形成層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導度を決定した。次に、実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度を決定した。

良好に現像が行なえた現像液の電導度と、実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度の幅を現像ラチチュードとした。

【 0 2 5 2 】

【表 6】

	オニウム塩	感度 (mJ/cm ²)	焼きだめ性 (mJ/cm ²)	現像ラチチュード (mS/cm)
実施例1	C-1	110	5	10
実施例2	C-2	115	5	10
実施例3	C-3	115	5	10
実施例4	C-4	115	5	10
実施例5	C-5	105	5	12
実施例6	C-6	100	5	10
実施例7	C-7	105	5	10
実施例8	C-8	105	5	10
実施例9	C-9	110	5	10
実施例10	C-10	100	0	12
実施例11	C-11	115	5	10
実施例12	C-12	110	5	10
実施例13	C-13	110	5	10
実施例14	C-14	105	5	12
実施例15	C-15	100	0	12
実施例16	C-16	110	5	10
実施例17	C-17	110	5	10
実施例18	C-18	100	0	10
実施例19	C-19	110	5	10
実施例20	C-20	100	0	10
実施例21	C-21	100	5	12
実施例22	C-22	110	5	10
実施例23	C-23	115	5	10
実施例24	C-24	110	5	10
実施例25	C-25	105	5	12
実施例26	C-26	105	5	10
実施例27	C-27	110	5	10
実施例28	C-28	105	5	10
実施例29	C-29	105	5	10
実施例30	C-30	100	0	10
比較例1	なし	105	5	1
比較例2	C-X	145	20	2
比較例3	C-Y	115	25	12

【 0 2 5 3 】

表 6 に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例 1 ～ 3 0 の平版印刷版原版は、現像ラチチュード及び感度を高い水準で維持しながら、焼きだめ性

向上を実現していることが分かる。一方、一般式(1)で表されるオニウム塩(本発明に係るオニウム塩)を添加しなかった比較例1の平版印刷版原版は高感度で記録可能ではあるが、現像ラチチュードに劣っており、アルカリ可溶性樹脂と強い相互作用を形成しうる公知のアンモニウム化合物C-Xを添加した比較例の平版印刷版原版は、感度、現像ラチチュード、焼きだめ性共に劣っており、実用上問題のあるレベルであった。また、アンモニウムC-Yを添加した比較例3では、感度・現像ラチチュードはいずれも良好であったが、焼きだめ性に劣る結果であることが分かった。

【0254】

(実施例31～60)

基板Bに、以下の画像形成層塗布液3を乾燥後の塗布量が 1.2 g/m^2 となるように塗布し、実施例31～60の平版印刷版原版を得た。

【0255】

<画像形成層塗布液3>

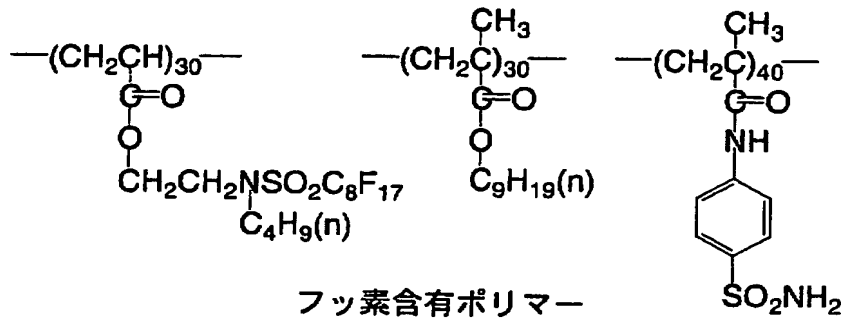
・フッ素含有ポリマー(下記構造)	0.03 g
・前記共重合体1	0.75 g
・ノボラック(m/p=6/4, Mw=4000)	0.20 g
・一般式(1)で表されるオニウム塩(表7記載の化合物)	0.05 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03 g
・ピリリウム染料B(下記構造)	0.017 g
・ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015 g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロリン酸塩	0.02 g
・ステアリン酸n-ドデシル	0.03 g
・フッ素系界面活性剤	0.05 g
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	
・γ-ブチロラクトン	10 g
・メチルエチルケトン	10 g

・ 1-メトキシ-2-プロパノール

8 g

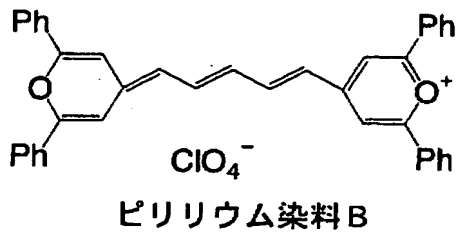
【0256】

【化42】



【0257】

【化43】



【0258】

(比較例4)

画像形成層塗布液3から一般式(1)で表されるオニウム塩を除いた塗布液を用いた他は、実施例31～60と同様にして比較例4の平版印刷版原版を得た。

【0259】

(比較例5)

画像形成層塗布液3において、一般式(1)で表されるオニウム塩に代えて、前記比較例2で用いたアンモニウム化合物(アンモニウムC-X)を添加した塗布液を用いた他は、実施例31～60と同様にして比較例5の平版印刷版原版を得た。

【0260】

(比較例6)

画像形成層塗布液 3 において、一般式 (1) で表されるオニウム塩に代えて、前記比較例 3 で用いたアンモニウム化合物 (アンモニウム C-Y) を添加した塗布液を用いた他は、実施例 31~60 と同様にして比較例 6 の平版印刷版原版を得た。

【0261】

得られた実施例 31~60 及び比較例 4~6 の各平版印刷版原版について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果を下記表 7 に示す。

【0262】

【表 7】

	オニウム塩	感度 (mJ/cm ²)	焼きだめ性 (mJ/cm ²)	現像ラチチュード (mS/cm)
実施例31	C-1	100	5	6
実施例32	C-2	105	5	6
実施例33	C-3	105	5	6
実施例34	C-4	105	5	6
実施例35	C-5	95	5	8
実施例36	C-6	90	5	6
実施例37	C-7	95	5	6
実施例38	C-8	100	5	6
実施例39	C-9	105	5	6
実施例40	C-10	90	0	8
実施例41	C-11	105	5	6
実施例42	C-12	105	5	6
実施例43	C-13	105	5	6
実施例44	C-14	100	5	8
実施例45	C-15	95	0	8
実施例46	C-16	105	5	6
実施例47	C-17	100	5	6
実施例48	C-18	95	0	8
実施例49	C-19	105	5	6
実施例50	C-20	90	0	6
実施例51	C-21	95	5	8
実施例52	C-22	100	5	6
実施例53	C-23	110	5	6
実施例54	C-24	105	5	6
実施例55	C-25	100	5	8
実施例56	C-26	100	5	8
実施例57	C-27	105	5	6
実施例58	C-28	100	5	6
実施例59	C-29	100	5	6
実施例60	C-30	90	0	6
比較例4	なし	100	5	1
比較例5	C-X	145	45	2
比較例6	C-Y	105	45	8

【 0 2 6 3 】

表 7 に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例 3 1 ～ 6 0 の平版印刷版原版は、単層構造の画像形成層を有するものであるが、前記した実施例 1

～30のような重層構造の画像形成層を有するものと同様に、現像ラチチュードと感度を高い水準で維持しながら、焼きだめ性改良を実現していることが分かる。一方、一般式(1)で表されるのオニウム塩を添加しなかった比較例4の平版印刷版原版は、現像ラチチュードに劣っており、本発明の範囲外のアンモニウム化合物を添加した比較例5及び6の平版印刷版原版は、感度、現像ラチチュード、焼きだめ性のいずれかに問題があることが分かった。

【0264】

(実施例61～90)

基板Bに、以下の画像形成層塗布液4を塗布し、130℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成し、実施例61～90の平版印刷版原版を得た。乾燥後の塗布量は 1.3 g/m^2 であった。

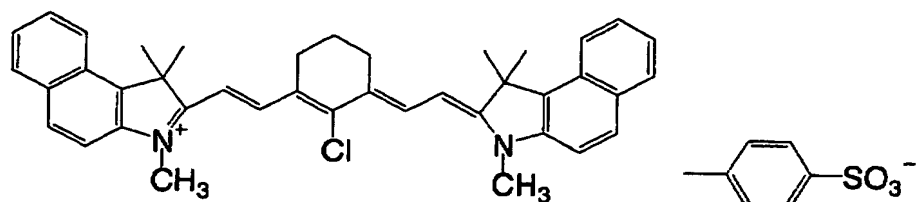
【0265】

＜画像形成層塗布液4＞

- ・ノボラック樹脂 1.0 g
- (m-, p- = 6 : 4 のクレゾールノボラック、Mw = 4000)
- ・一般式(1)で表されるオニウム塩(表8記載の化合物) 0.05 g
- ・赤外線吸収剤(下記構造) 0.05 g
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを
- 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.01 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.05 g
- (メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・γ-ブチロラクトン 3.0 g
- ・メチルエチルケトン 8.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.0 g

【0266】

【化 4 4】



【0267】

(比較例 7)

画像形成層塗布液 4 から一般式 (1) で表されるオニウム塩を除いた塗布液を用いた他は、実施例 61～90 と同様にして比較例 7 の平版印刷版原版を得た。

【0268】

(比較例 8)

画像形成層塗布液 4 において、一般式 (1) で表されるオニウム塩に代えて、前記比較例 2 で用いたアンモニウム化合物 (アンモニウム C-X) を添加した塗布液を用いた他は、実施例 61～90 と同様にして比較例 8 の平版印刷版原版を得た。

【0269】

(比較例 9)

画像形成層塗布液 4 において、一般式 (1) で表される化合物に代えて、前記比較例 3 で用いたアンモニウム化合物 (アンモニウム C-Y) を添加した塗布液を用いた他は、実施例 61～90 と同様にして比較例 9 の平版印刷版原版を得た。

【0270】

得られた実施例 61～90 及び比較例 7～9 の各平版印刷版原版について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果を下記表 8 に示す。

【0271】

【表 8】

	オニウム塩	感度 (mJ/cm ²)	焼きだめ性 (mJ/cm ²)	現像ラチチュード (mS/cm)
実施例61	C-1	105	5	6
実施例62	C-2	110	5	6
実施例63	C-3	105	5	6
実施例64	C-4	110	5	6
実施例65	C-5	105	5	8
実施例66	C-6	95	5	6
実施例67	C-7	105	5	6
実施例68	C-8	105	5	6
実施例69	C-9	110	5	6
実施例70	C-10	90	0	8
実施例71	C-11	110	5	6
実施例72	C-12	110	5	6
実施例73	C-13	110	5	6
実施例74	C-14	105	5	8
実施例75	C-15	100	0	8
実施例76	C-16	110	5	6
実施例77	C-17	110	5	6
実施例78	C-18	100	0	8
実施例79	C-19	110	5	6
実施例80	C-20	100	0	6
実施例81	C-21	95	5	8
実施例82	C-22	115	5	6
実施例83	C-23	110	5	6
実施例84	C-24	110	5	6
実施例85	C-25	105	5	8
実施例86	C-26	105	5	6
実施例87	C-27	110	5	6
実施例88	C-28	105	5	6
実施例89	C-29	110	5	6
実施例90	C-30	95	0	6
比較例7	なし	105	5	1
比較例8	C-X	145	40	2
比較例9	C-Y	105	40	8

【 0 2 7 2 】

表 8 に示すとおり、本発明の画像形成材料を適用した実施例 6 1 ～ 9 0 の平版印刷版原版は、ノボラック樹脂を用いた単層構造の画像形成層を有するものであ

るが、前記した実施例 1 ～ 3 0 のような重層構造の画像形成層を有するものと同様に、現像ラチチュード及び感度を高い水準で維持しながら、焼きだめ性改良を実現していることが分かる。一方、一般式 (1) で表されるオニウム塩を添加しなかった比較例 7 の平版印刷版原版は耐傷性が低く、現像ラチチュードにも劣っており、本発明の範囲外のアンモニウム化合物を添加した比較例 8 及び 9 の平版印刷版原版は、感度、現像ラチチュード、焼きだめ性のいずれかの性能に問題があることが分かった。

【 0 2 7 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、溶解性ディスクリミネーションに優れたヒートモードポジ型の画像形成材料を提供することができ、この画像形成材料は、赤外線レーザを用いたダイレクト製版可能であり、現像による画像形成時のラチチュードに優れ、焼きだめ性が改良され、コントラストに優れた画像の形成が可能なポジ型平版印刷版原版に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶解性ディスクリミネーションに優れ、焼きだめ性が小さいヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版に有用な画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも、(A) 水不溶性かつアルカリ可溶性高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び(C) 下記一般式(1)で表されるオニウム塩を含有する画像形成層を有する画像形成材料。

一般式(1) $X^{-} M^{+}$

(一般式(1)中、 X^{-} は、アルカリ解離性のプロトンを有する置換基を少なくとも一つ有するアニオンを表す。 M^{+} は、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウム、及びオキシニウムから選択される対カチオンを表す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社